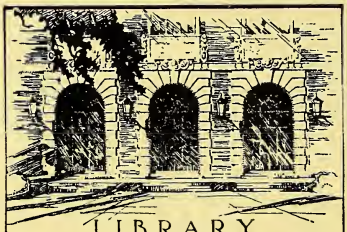
545.5
F62t



LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF ILLINOIS

545.5
F62t

Die

TITRIRMETHODE

als

selbstständige quantitative Analyse.

Von

Dr. Emil Fleischer.

Leipzig, 1871.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Das Recht der Uebersetzung vorbehalten.

Vorwort.

Seit dem Erscheinen meines „Kurzgefassten Lehrbuchs der Maassanalyse" (Leipzig, 1868, im gleichen Verlage) sind mannigfache theils neue, theils modificirte Titrirverfahren in den Zeitschriften aufgetaucht.

Von den vielen dieser Methoden, welche ich grossentheils selbst durchprobirt habe, konnte ich jedoch nur einen unbedeutenden Gebrauch für das Buch machen; weil dasselbe nicht den Zweck haben kann, alle Neuerungen encyclopädisch aufzuzählen, sondern vielmehr dem Leser nur anerkannt zuverlässige und möglichst einfache Verfahren zu bieten. Ich kann es überhaupt nicht als eine nützliche Bereicherung der analytischen Chemie betrachten, wenn complicirte, schwierig ausführbare und nicht besonders genaue Trennungs- oder Bestimmungsverfahren an Stelle einfacher und langbewährter Methoden für denselben Zweck empfohlen werden; vielmehr erscheint mir auch hier wie in der ganzen Chemie das Streben nach Vereinfachung und Klarheit in System und Methode, welchem wir die grossen Errungenschaften des unsterblichen Berzelius verdanken, als das allein Fruchtbringende.

In diesem Sinne war ich bemüht, schwierigere Methoden durch leichter ausführbare zu ersetzen, umständliche Trennungen durch geeignete Combinationen zu umgehen, unklare Endreactionen durch passende Modificationen oder Wahl anderer Methoden für den gleichen Zweck zu vermeiden, sowie überhaupt alle complicirteren Titrir- und Trennungsmethoden möglichst zu vereinfachen, so dass sie auch in minder geübter Hand befriedigende Resultate gewähren.

So habe ich in der Alkalimetrie das schwer caustisch zu behaltende und unbequem aufzubewahrende Normal-Aetzkali durch das ebenso brauchbare, aber leicht rein zu beschaffende ½-Normal-Aetzammon, welches wie andere Reagentien aufbewahrt werden kann, ohne bemerkenswerthe Mengen Kohlensäure anzuziehen, ersetzt. Statt der zwei Flüssigkeiten: Normal-Schwefelsäure und Normal-Salpetersäure, habe ich nur eine, die Normal-Salzsäure, empfohlen, weil diese bei derselben Unflüchtigkeit wie Salpetersäure nicht wie diese oxydirend wirkt und titerbeständiger ist. Bei den oxydimetrischen Methoden sind mehrere neue, wie die Bestimmungen von Kupfer, Wismuth, Nickel und Kobalt, einigen Schwefelmetallen etc., hinzugekommen, andere modificirt werden.

Die Fällungsanalysen, als die schwächste Stelle der Titrirmethode, habe ich einer durchgehenden Revision unterworfen und mich entschlossen, alle Methoden, bei denen keine farbigen deutlichen Endreactionen zu Gebote stehen, oder sich nicht dahin modificiren lassen, zu verwerfen. Dabei hat sich jedoch, wenn auch den Fällungsanalysen, so doch nicht der maassanalytischen Bestimmung überhaupt, irgendein häufigeres Element entzogen. Die so umgearbeiteten Fällungsanalysen gewähren daher den

Vortheil, ebenso sichere und deutliche Endreactionen als die anderen Titrirverfahren zu bieten.

Besondere Aufmerksamkeit widmete ich den für maassanalytische Zwecke geeigneten Trennungsmethoden. Es ist einleuchtend, dass für sie andere Zwecke im Auge behalten werden müssen, als für die Trennungen in der Gewichtsanalyse, und es ist unbegreiflich, dass bei der jetzt so überhand nehmenden Titrirmethode, dieses Feld, welches für die Anwendung derselben so wichtig ist, ganz unbearbeitet geblieben.

Für mich war die Auffindung maassanalytischer Trennungsmethoden die ursprüngliche Veranlassung zur Herausgabe des Buches, und ich habe daher diese Verfahren stets mit besonderer Vorliebe bearbeitet. Es kam mir indess nie darauf an, durch ganz neue Trennungsmethoden die Anwendung der Maassanalyse zu ermöglichen; vielmehr hielt ich es (und die Erfolge haben es mir bestätigt) für richtiger und zweckmässiger, die bewährten Trennungsmethoden der Gewichtsanalyse durch geeignete Combinationen so zu gestalten, dass sie der Maassanalyse gute Dienste leisten.

Unter dem Abschnitt: „Trennungen und Bestimmungen der Basen ohne vorhergehende Gruppentrennung“ habe ich nachgewiesen, wie die Trennungs-Methoden mit einander vereinigt werden können, um für die Titrirungen geeigneten Formen zu bieten, ohne besondere Gruppentrennungen durch HS und AmS in Anspruch zu nehmen.

Bei allen diesen Veränderungen dienten mir lediglich die eigenen Erfahrungen als Grundlage, und stets wurde durch besondere Versuche über die Zuverlässigkeit der Methoden entschieden.

Bei den Formeln habe ich die sogenannte moderne Schreibweise ganz unberücksichtigt gelassen; weil dieselbe, wenn sie überhaupt, wie Mohr treffend sagt, den „Schein eines Grundes“ für sich hätte, am allerwenigsten für die analytische Chemie oder die Mineralogie, wo es sich um übersichtliche Darstellungsweise handelt, geeignet ist.

Dresden im Januar 1871.

Dr. E. Fleischer.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Einleitung 3

Erster Theil:

Die maassanalytischen Methoden.

Erster Abschnitt:

Die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen. — Instrumente für die maassanalytischen Arbeiten. — Probeflüssigkeiten.

§ 1. Die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen 9
§ 2. Instrumente für die maassanalytischen Arbeiten. 10
a. Büretten. b. Pipetten. c. Maassflaschen und Mischcylinder.
§ 3. Darstellung der Probe- und Normalflüssigkeiten im Allgemeinen 16

Zweiter Abschnitt:

Sättigungsanalysen. (Alkalimetrie und Acidimetrie.)

§ 4. Probeflüssigkeiten für die Sättigungsanalysen. 20
§ 5. Die Methoden der Sättigungsanalysen im Allgemeinen . . 25

A. Alkalimetrie.

§ 6. Bestimmungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien, alkalischen Erden und des Bleioxyds 26
§ 7. Gemenge von kohlensaurem und Aetzalkali 28
§ 8. Alkalische Erden in löslichen Salzen 29
§ 9. Ammoniak-, Salpetersäure- und Stickstoffbestimmung. . 30
§ 10. Alkalimetrische Bestimmung von Kali und Natron in löslichen, aber nicht alkalisch reagirenden Salzen 33

B. Acidimetris.

§ 11. Kohlensäurebestimmung 38
§ 12. Schwefelsäurebestimmung 41
§ 13. Bestimmung der Essigsäure 42
§ 14. Allgemeine Bestimmungsmethode gebundener Säuren . . . 43

Dritter Theil:

Anleitung zur quantitativ-analytischen Untersuchung technisch wichtiger Stoffe.

Seite

Einleitung 175
§ 65. Pottasche 176
§ 66. Soda 176
§ 67. Kochsalz 178
§ 68. Analyse der Seifen 178
§ 69. Salpeter 180
§ 70. Analyse des Schiesspulvers 180
§ 71. Schwefellebern 182
§ 72. Untersuchung der Bleichsalze (Chlornatron, Chlorkalk, Chlormagnesia) 184
§ 73. Gips 186
§ 74. Kesselstein 186
§ 75. Knochenmehl 187
§ 76. Knochenkohle 189
§ 77. Analyse der Phosphorite, Koprolithe und des Superphosphats 190
§ 78. Die Alaune 192
§ 79. Chromeisenstein 194
§ 80. Technisch wichtige chromsaure Salze. (Chromsaures Kali, Kupfer- und Bleioxyd.) 195
§ 81. Braunsteinbestimmung 196
§ 82. Analyse der Eisenerze 200
§ 83. Schwefelkies 204
§ 84. Galmeiuntersuchung 206
§ 85. Kieselzinkerz 207
§ 86. Zinkblende 207
§ 87. Bleiglanz 208
§ 88. Kupfererze 209
§ 89. Zinnerze 212
§ 90. Zinnober 213
§ 91. Bestimmung des Arsens und Antimons in geschwefelten Erzen 214
§ 92. Quantitative Analyse einiger Metalllegirungen 215

Anwendung der Maassanalyse auf die Bestimmung einiger organischer Substanzen.

§ 93. Essigbestimmung 220
§ 94. Weinsäure und Weinstein 221
§ 95. Harnuntersuchung 223
§ 96. Zuckerbestimmung 226
§ 97. Guano 229
§ 98. Gerbsäure 230

Anhang.

Tabellen.

Seite

I. Tabelle der Aequivalentzahlen der chemischen Elemente . . 233
II. Tabelle der constanten Factoren q zur Berechnung zweier Körper durch indirecte Analyse 234
III. Tabelle des Gehaltes an wasserfreier Schwefelsäure bei verschiedenem specifischen Gewichte der verdünnten Säure nach Otto. Temperatur 15° C. 236
IV. Tabelle über den Gehalt an wasserfreier Salpetersäure (NO^5) bei verschiedenem spec. Gewicht der verdünnten Säure nach Ure. Temperatur 15° C. 236
V. Tabelle über den Gehalt an Chlorwasserstoffsäure bei verschiedenem spec. Gewicht der wässerigen Salzsäure nach Ure. Temperatur 15° C. 238
VIa. Tabelle über den procentischen Gehalt des Ammoniakwassers an NH^3 bei verschiedenem spec. Gewicht nach Otto. Temperatur 16° C. 239
VIb. Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in stärkerem Ammoniakwasser nach Davy 239
VII. Tabelle zur Berechnung derjenigen oxydimetrischen und iodometrischen Bestimmungen bei denen der gesuchte Körper nicht direct titrirt, sondern durch die aequivalente Eisen- oder Iodmenge ermittelt wird. 240

Alphabetisches Register 243

DIE

TITRIRMETHODE

ALS

SELBSTSTÄNDIGE

QUANTITATIVE ANALYSE.

Einleitung.

Die analytische Chemie beschäftigt sich wie bekannt mit dem Nachweis (qualitative Analyse) und dem Mengen-Verhältniss (quantitative Analyse) der in einer Substanz enthaltenen chemischen Stoffe. Ausgebildet ist die chemische Analyse nur für unorganische Körper, und wenn auch bereits eine Anzahl guter Methoden für die Untersuchung organischer Substanzen ermittelt worden sind, so genügen diese doch bei weitem nicht, um ein System der chemischen Analyse, wie es für die unorganische Chemie existirt, darauf zu basiren.

Es ist eigenthümlich, aber doch ganz naturgemäss, dass die Principien, auf denen ein analytisches System beruht, sowohl in der qualitativen als quantitativen Analyse gerade von zwei ganz verschiedenen Standpunkten ausgehen können; ja es ist undenkbar, dass mehr als zwei Principien gefunden werden sollten, welche als Basis für ein analytisches System dienen könnten.

Bei der qualitativen Analyse diente einerseits das verschiedene Verhalten der Stoffe zu Reagentien in wässriger Lösung, welches man auch die Analyse auf nassem Wege genannt hat, andrerseits das Verhalten der Stoffe in der Glühhitze (Analyse auf trocknem Wege oder auch pyrochemische Analyse) dazu, um zwei ganz verschiedene analytische Systeme zu begründen.

Die qualitative Untersuchung auf nassem Wege hatte, als das ältere System, schon eine so hohe Ausbildung erreicht, dass die wieder bearbeitete pyrochemische Analyse fast entbehrlich schien. Man wandte die letztere deshalb nur gewissermassen als Hilfsmittel bei der nassen Untersuchung an. Vor etwa 3 Jahren hat aber Bunsen gezeigt, welcher bedeutenden Anwendung auch die pyrochemische Untersuchung fähig ist, so dass man nach Bunsen's Verfahren beinahe vollständige qualitative Analysen auf pyrochemischem Wege ausführen kann, und dabei noch den Vortheil hat, rascher und oft auch sicherer als auf nassem Wege zum Ziele zu gelangen. Es ist deshalb gar nicht undenkbar, dass

bei weiterer Ausbildung die pyrochemische Analyse die qualitativen Methoden auf nassem Wege wenn nicht verdrängen, so doch ersetzen wird. Es haben also beide Principien, auf denen ein System der qualitativen Analyse gegründet werden kann, gleiche Berechtigung, und es hängt nur von der grösseren oder geringeren Anwendbarkeit der Methoden und der sich hierbei bietenden Sicherheit ab, um das eine oder das andere System zu bevorzugen; dagegen ist ein anderes Princip als das der trockenen oder nassen Untersuchung als Basis für die qualitative Analyse undenkbar.

Wie schon erwähnt, zeigt sich ein ähnlicher Dualismus auch in der quantitativen Analyse. Die quantitative Analyse setzt die allgemeine Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz als durch qualitative Vorprüfung bekannt voraus; sie hat nur in ihr das Mengenverhältniss der einzelnen Stoffe festzustellen.

Die Gewichtsbestimmung einer Substanz kann aber auf zweierlei Weise, nämlich auf physikalischem und auf chemischem Wege geschehen. Die physikalische Gewichtsbestimmung geschieht mit der Wage, die chemische mit der Burette. Denken wir uns z. B. es wäre in einem Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt zu ermitteln, wie viel kohlensaurer Baryt in dem Gemisch enthalten ist, so gelangt man hierzu auf zweierlei Weise. Man wägt 1 Gramm des Gemisches ab, löst mit Salzsäure den kohlens. Baryt darin auf und filtrirt. Das Ungelöste ist schwefelsaurer Baryt. Man trocknet ihn, verbrennt das Filter, glüht den schwefelsauren Baryt gelinde und wägt ihn. Zieht man sein Gewicht von 1 Gramm ab, so ergiebt der Rest die Menge des kohlensauren Baryts. Auf diese Weise erfährt man durch zwei Wägungen, also auf physikalischem Wege, das Gewicht des kohlensauren Baryts; um es auf chemischem Wege zu finden, würde man folgendermassen arbeiten.

Man löst den kohlensauren Baryt wiederum in Salzsäure, jedoch in einer Säure, deren Gehalt an Chlorwasserstoff pro Cubikcentimeter genau dem Atomgewicht von HCl. in Millegrammen entspricht und die mit einer Ammoniakflüssigkeit so übereinstimmt, dass 1 CC. Säure 2 CC. Ammoniak genau sättigen. Von dieser Säure nimmt man also ein bestimmtes Maass, welches ausreicht, den kohlensauren Baryt zu lösen, und erwärmt zum Sieden, um alle Kohlensäure auszutreiben. Setzt man jetzt ein paar Tropfen blaue Lackmus-Tinktur hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit roth, als Beweis, dass man mehr Salzsäure zugesetzt hat, als zur Lösung des kohlensauren Baryts und zur Bildung von Chlorbaryum erforderlich war. Man bestimmt nun dieses „Zu viel" dadurch, dass man so viel von der erwähnten Ammoniakflüssigkeit aus einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Röhre (Quetschhahn-Bürette) zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit gerade blau wird. Die dazu verbrauchte

Menge Ammoniak wird notirt. Zieht man die Hälfte derselben von der angewandten Salzsäure ab, so ergibt der Rest diejenige Salzsäure-Menge, welche chemisch nothwendig ist, um den kohlensauren Baryt in Chlorbaryum zu verwandeln und zu lösen. Da nun 1 CC. der Salzsäure 1 Atom HCl in Milligrammen enthält und 1 Atom HCl wiederum 1 Atom kohlensauren Baryt in Chlorbaryum verwandelt, so entspricht 1 CC. Salzsäure einem Atom kohlensaurem Baryt in Milligrammen oder 98 Milligrammen $BaCO_2$; mithin bestimmt der gefundene Salzsäure-Rest das Gewicht des kohlensauren Baryts in der untersuchten Substanz. Man hat also den kohlensauren Baryt nicht mit gewöhnlichen Gewichten, sondern mit seinem Atomgewicht gewogen, und hat in Folge dessen keine Wage, sondern einen Mess-Apparat, eine Bürette, angewandt.

Die erste Methode der quantitativen Untersuchung nennt man die gewichtsanalytische, die letztere die maassanalytische. Die Gewichts-Analyse war viel eher ausgebildet, als die Maass-Analyse, als deren Schöpfer wir entschieden Fr. Mohr anerkennen müssen; weil er zuerst durch bedeutende Verbesserungen an Methoden und Apparaten der Titrirmethode eine wissenschaftliche Basis begründete. Sein Werk über diesen Gegenstand zeugt, wie alle seine übrigen Schriften, von der ihm eignen Klarheit und seinem bedeutenden Talent, gewonnene Thatsachen zu sichten und in ihrer Eigenthümlichkeit nutzbar anzuwenden. Fr. Mohr war in der jetzt allgemein anerkannten Maass-Analyse ebenso der erste Vorkämpfer, wie er es jetzt in seiner Geologie und seinen Arbeiten über Verwandtschaft, Bewegung und Kraft geworden ist. Mögen seine Anhänger sich von Tage zu Tage mehren und dazu beitragen, oberflächlichen Hypothesen und hohlem Formelwesen ein Ende zu machen.

Die Maass-Analyse, auch Titrirmethode genannt, hat vor der Gewichts-Analyse mehrere wesentliche Vorzüge. Während die Gewichts-Analyse verlangt, dass der zu ermittelnde Körper in einer bestimmten Verbindung in trockener Form vorliege, gestattet die Maass-Analyse meist auch in Gegenwart vieler anderer Substanzen einen Körper seiner Menge nach zu ermitteln. Sie macht deshalb viele Trennungen, welche die Gewichts-Analyse erfordert, entweder entbehrlich, oder lässt es zu, dieselben wesentlich zu vereinfachen. In Folge dessen führt die maassanalytische Untersuchung fast immer viel rascher als die gewichtsanalytische zum Ziele. In Betreff der Genauigkeit übertreffen die Mess-Methoden zumeist die Gewichts-Analysen*); namentlich gestatten die ersteren die

*) Es sind hier natürlich nur gute Methoden beider Systeme gemeint.

genaue Bestimmung viel kleinerer Mengen, als die Gewichts-Analysen, bei denen unter solchen Umständen das Gewicht der Filter-Aschen sehr störend ist. Endlich geben die Titrirmethoden auch in minder geübten Händen sehr gute Resultate, was bei Gewichts-Analysen nicht der Fall ist; und da man, einige seltenere Körper ausgenommen, alle gewichtsanalytisch bestimmbaren Substanzen auch titrimetrisch ermitteln kann, so ist bereits die Zeit gekommen, wo die Maass-Analyse die Gewichts-Analyse zu verdrängen anfängt.

Die Gewichts-Analyse zerfällt in die beiden Hauptcapitel: Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Die ersteren lehren, wie der zu ermittelnde Körper in eine wägbare Form von bestimmter Zusammensetzung gebracht wird, sobald er von anderen, diese Zusammensetzung benachtheiligenden Stoffen getrennt ist; die letzteren behandeln die Methoden, nach denen solche Trennungen ausgeführt werden können.

In der Maass-Analyse hat man bisher nur die Beschreibung der maassanalytischen Bestimmungs-Methoden im Auge gehabt und die Trennungen, wo solche erforderlich waren, nach dem System der gewichtsanalytischen Trennungs-Methoden vorgenommen. Jemehr aber die Titrirmethode sich erweitert, um so fühlbarer wird auch das Bedürfniss, besondere, für die Maass-Analyse geeignete Trennungs-Methoden zu besitzen; weil die gewichtsanalytischen in der Regel die Arbeit unnöthig compliciren. Eine gewichtsanalytische Trennungsmethode muss durch viele Umwege eine vollkommene Trennung des zu bestimmenden Körpers erreichen; für eine maassanalytische Trennungs-Methode genügt es meist, den Körper nicht von allen ihn begleitenden Substanzen zu isoliren, sondern ihn nur in eine, zu seiner Titrirung erforderliche Form zu bringen, wobei die Anwesenheit vieler anderer, selbst ähnlicher Substanzen häufig ohne Einfluss ist. Man ersieht, dass in Folge dieser verschiedenen Grundlagen eine maassanalytische Trennungs-Methode in der Regel weit einfacher als eine gewichtsanalytische sein, also auch die Arbeit selbst weniger in die Länge ziehen muss.

Dies so viel als möglich zu erreichen, war meine Aufgabe bei der Herausgabe dieses Buches, wobei mir der Gedanke vorschwebte, die Titrirmethode vollständig zu einer selbstständigen quantitativen Analyse zu gestalten, und unabhängig von der Gewichts-Analyse zu machen. Mögen meine Arbeiten dazu beitragen, der Titrirmethode eine immer grössere Verbreitung zu verschaffen.

Erster Theil.

Die maassanalytischen Methoden.

Erster Abschnitt.

Die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen. — Instrumente für die maassanalytischen Arbeiten. — Probeflüssigkeiten.

§ 1.

Die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen.

Die Maass-Analyse bestimmt die Gewichts-Mengen der in chemischen Verbindungen enthaltenen Körper durch Messen. Man bedient sich dabei sogenannter Probe-Flüssigkeiten, d. s. Auflösungen, welche eine bekannte Menge des aufgelösten Körpers in einem bestimmten Volumen enthalten. Indem man die eine oder die andere dieser Probe-Flüssigkeiten dem zu untersuchenden Körper (welcher sich ebenfalls in Lösung befindet) hinzufügt, treten gewisse Erscheinungen ein, an welchen man erkennt, ob die zur Bestimmung des zu untersuchenden Körpers nöthige Menge Probe-Flüssigkeit zugesetzt worden ist, oder nicht. Diese Erscheinungen sind wesentlich folgende:

Es tritt eine Farbenänderung ein, oder

Es entsteht ein Niederschlag.

Zum Theil lassen sich diese Erscheinungen in der Flüssigkeit selbst erkennen. Ist dies nicht der Fall, so untersucht man mit einer aus der Lösung herausgenommenen Probe, ob sie mit gewissen Reagentien Farbenerscheinungen oder Niederschläge hervorbringt.

Die Farbenerscheinungen können natürlich sehr verschiedene Ursachen haben; nichtsdestoweniger lassen sich ganze Reihen von maassanalytischen Methoden auf ein und dieselbe Ursache, welche die Farbenerscheinung bedingt, zurückführen. So gibt es eine grosse Zahl Methoden, bei denen der rothe und blaue Farbenwechsel des Lackmus-Farbstoffs, je nachdem saure oder alkalische Flüssigkeiten auf ihn einwirken, zur Bestimmung der zu untersuchenden Substanzen dient; und da alle sich hierauf gründenden Methoden auf die Ermittelung freier Basen oder Säuren abzielen, so bezeichnet man sie als die Methoden der Alkalimetrie und Acidimetrie.

Andere maassanalytische Methoden benutzen zur Erkennung

des Endes einer Titrirung die blaue Farbe der Iodstärke, und da bei allen diesen Methoden der zu prüfende Körper mit freiem oder gebundenem Iod gemessen wird, so nennt man sie iodometrische Methoden.

Die dritte Reihe von Methoden, bei denen ebenfalls die Farbenerscheinung in der Flüssigkeit selbst, an einem Ueberschuss von übermangansaurem Kali erkannt wird, und bei denen eigentlich nur der Sauerstoff, welchen dieser Körper an gewisse Substanzen abgibt, als Grundlage des ganzen Systems dient, fasst man unter dem Namen der oxydimetrischen zusammen.

Es ist einleuchtend, dass eine entstehende oder verschwindende intensive Färbung viel deutlicher zu erkennen ist, als eine im Verlauf der Arbeit immer schwächer auftretende Trübung. Nun gibt es aber eine Anzahl maassanalytischer Methoden, bei denen der zu prüfende Körper durch eine Reagens aus seiner Lösung ausgefällt wird und man zu bestimmen hat, wie viel von diesem Reagens zur vollständigen Fällung erforderlich ist, oder was dasselbe ist, der Punkt der beendigten Fällung zu fixiren ist. Solche Methoden nennt man Fällungs-Analysen. Die Fällungs-Aualysen bieten nur in wenigen Fällen die Annehmlichkeit, den Endpunkt der Titrirung durch eine Farbenerscheinung in der Flüssigkeit selbst zu erkennen; weit häufiger hat man sich dabei eines Indicators zu bedienen, in dem man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porzellanplatte mit einem Reagens zusammenbringt und an der eintretenden Farbenerscheinung den Endpunkt der Titrirung erkennt. Solche Analysen, die Fr. Mohr passend Tüpfel-Analyse nennt, sind recht brauchbar, wenn man dabei keine besonderen Filtrationen nöthig hat, und führen bei einiger Uebung fast ebenso rasch und sicher als die Methoden, bei denen die Färbung in der Flüssigkeit selbst eintritt, zum Ziele; alle anderen Arten Fällungs-Analysen dagegen, bei denen ohne Hilfe einer Farbenerscheinung der Punkt zu ermitteln ist, bei welchem die geprüfte Substanz von dem Reagens gerade ausgefällt ist, bieten weniger Sicherheit und sind meist (selbst bei sich so rasch wie Chlorsilber absetzenden Niederschlägen) sehr zeitraubend. Aus diesem Grunde habe ich in diesem Buche, welches keine maassanalytische Encyclopädie, sondern blos sichere und einfach ausführbare Methoden bieten soll, nur solche Verfahren beschrieben, bei denen stets eine auftretende farbige Enderscheinung eine scharfe Titrirung gestattet.

Nichtsdestoweniger reichen, wie ich zeigen werde, die hierin enthaltenen Methoden völlig aus, um alle häufigeren Körper damit zu bestimmen, ohne dabei eine grössere Zahl Titrirflüssigkeiten zu erfordern, als für die Verfahren der Alkalimetrie, Iodometrie, Oxydimetrie für Silber- und Phosphorsäure-Bestimmung unbedingt nothwendig sind.

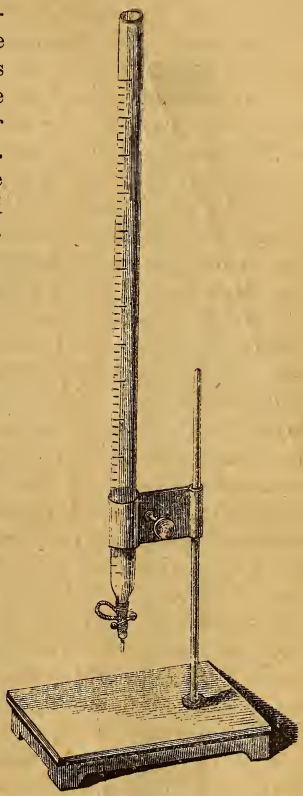
§ 2.

Instrumente für die maassanalytischen Arbeiten.

a. Büretten.

Das wichtigste Instrument, dessen man sich fast bei jeder maassanalytischen Untersuchung bedienet, ist die Bürette (s. Fig. 1). Sie besteht aus einer cylindrischen Glasröhre, welche je nach Erforderniss in Fünftel- oder Zehntel-Cubikcentimeter getheilt ist. An ihrem untern Ende kann eine Kautschukröhre befestigt werden, und in diese wird eine zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre eingeschoben. Die Kautschukröhre wird durch eine Klemme oder einen Quetschhahn (s. Fig. 2) geschlossen. Dieser kann durch einen Druck auf die Platten geöffnet werden. Sobald man nachlässt, schliesst sich die Oeffnung wieder.

Fig. 1.



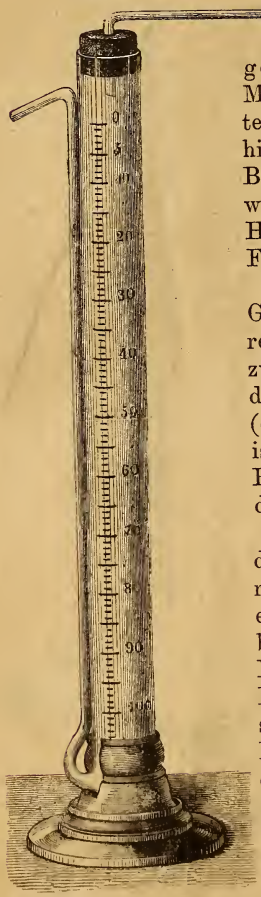
Diese Bürette wird zweckmässig an einem passenden Stativ, wie es Fig. 1 zeigt, vertical befestigt. Bei dem Gebrauche wird sie bis zu irgend einem Theilstriche mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, wobei man etwaige Luftblasen durch Klopfen an die Röhre oder Oeffnen des Quetschhahns entfernt. Man stellt zweckmässig die Flüssigkeit in der Bürette auf den Theilstrich 0.

Was das Ablesen des Standes der Flüssigkeit in der Bürette, sowie bei allen anderen volumetrischen Instrumenten betrifft, so hat man bei wasserhellen Flüssigkeiten stets diejenige Stelle der Röhre zu bemerken, welche der niedrigste Punkt der Flüssigkeitsoberfläche angiebt. Um diesen Punkt recht sicher zu erkennen, verfährt man am genauesten, wenn man einen schwarzen und einen weissen Streifen Papier

Fig. 2.

aneinanderklebt, und die Grenzlinie zwischen beiden, den weissen Streifen nach oben, etwa 3 Millimeter unter das Niveau der Flüssigkeit hält. Es erscheint dann deren Oberfläche schwarz gegen den weissen Hintergrund, und man kann äusserst scharf den tiefsten Punkt der letzteren erkennen. Bei einiger Uebung kann man jedoch den Stand der Flüssigkeit fast ebenso genau auch ohne diese Vorrichtung ablesen. Um den Stand einer gefärbten dunkleren Flüssigkeit in einem Maassinstrumente abzulesen, hält man letzteres so, dass das Licht auffällt, bringt hinter das Flüssigkeitsniveau ein weisses Blatt Papier, und betrachtet die Stelle, welche die sich scharf auf dem weissen Hintergrunde abgrenzende Oberfläche der Flüssigkeit angiebt.

Fig. 3.



Eine andere Art Bürette ist die von Gay-Lussac construirte Ausguss-Bürette (siehe Fig. 3). Diese besteht aus zwei communicirenden Röhren, von denen die eine (weitere) gerade, die andere (engere) oben hakenförmig umgebogen ist. Die Ausflussöffnung der engeren Röhre liegt tiefer als die obere Oeffnung der weiteren.

Bei Anwendung dieser Bürette wird dieselbe bis zum Theilstrich 0 der weiteren graduirten Röhre gefüllt; etwa in die engere Röhre hinein gekommene Luftblasen durch Saugen an der weiteren Röhre entfernt, und durch Neigen des Instrumentes die darin enthaltene Flüssigkeit tropfenweise aus der engeren Röhre in die zu untersuchende Lösung einfallen gelassen. Die verbrauchte Flüssigkeitsmenge wird an der graduirten Röhre bei verticaler Stellung der Bürette abgelesen.

Diese Bürette wird, wie Fig. 3 zeigt, auf einem Holz-Stativ befestigt. Sie wird in den Fällen vorzugsweise angewendet, wo man mit stark oxydirenden Körpern arbeitet, welche durch Kautschuk mehr oder weniger reducirt werden, wie Chamäleon, Iodlösung u. s. w.

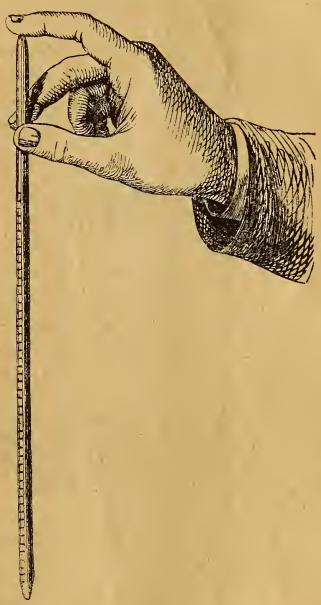
Ausser den beiden hier beschriebenen Büretten hat man noch

mehrere andere construirt, welche sich aber im Allgemeinen weniger brauchbar erwiesen haben, weshalb ich auf ihre Beschreibung nicht näher eingehe.

b. Pipetten.

Ein anderes für die maassanalytischen Arbeiten ebenfalls sehr wichtiges Instrument ist die Pipette (s. Fig. 4). Sie dient lediglich dazu, um kleinere Flüssigkeitsmengen genau abmessen zu können und besteht wesentlich aus einer cylindrischen, am unteren Ende zugespitzten graduirten Röhre. Man unterscheidet Pipetten, deren Theilung so eingerichtet ist, dass man nur die Menge der ausgeflossenen Flüssigkeit, und andere, in denen man auch die darin enthaltene Flüssigkeitsmenge bestimmen kann. Erstere nennt man Ausfluss-, letztere Maass-Pipetten.

Fig. 4.



Beim Füllen der Pipette saugt man eine beliebige Menge Flüssigkeit in die Röhre ein, am besten so viel, dass sie über den Theilstrich 0 steigt, alsdann verschliesst man das Instrument oben mit dem Zeigefinger und lässt durch vorsichtiges Lüften desselben so viel Flüssigkeit austreten, bis der untere Rand des Flüssigkeitsniveaus genau auf 0 steht. Bei Anwendung der Pipette lässt man aus derselben die nöthige Flüssigkeit in der Art ausfliessen, dass man das Ende des etwas geneigten Instrumentes an die Glaswand des zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Gefässes anlegt, damit die durch Lüften des Zeigefingers austretende Flüssigkeit nicht frei durch die Luft falle, sondern an der Glaswand heruntergleite. Will man die Pipette zum Titriren benutzen, wobei es nothwendig ist, sie auf einem Stativ (s. Fig. 5) zu befestigen, so ist es in diesem Falle am zweckmässigsten, dieselbe an ihrem oberen Ende mit einem Quetschhahn zu versehen; jedoch ist dies nur für kleinere Mass-Pipetten von 5 bis 10 Cubikcentimeter Inhalt empfehlenswerth.

Die Voll-Pipette (Fig. 6) hat nur eine einzige Marke, bis zu welcher sie zu füllen ist, um das auf derselben angegebene Flüssigkeitsvolumen zu enthalten.

Fig. 5.

Fig. 6.

c. *Maass-Flaschen und Misch-Cylinder.*

Die Maass-Flaschen sind Gefässe von der in Fig. 7 (Seite 15) dargestellten Form. Man wendet sie in verschiedenen Dimensionen an, zu 1 Liter, $^1/_2$ Liter, 250 CC., 100 CC. u. s. w. Die Flaschen sind am Halse mit einer Marke versehen, bis zu welcher man die Flüssigkeit einzufüllen hat, wenn sie das auf dem Gefäss angegebene Maass haben soll.

Die Maass-Flaschen dienen vorzugsweise zur Abmessung grösserer Flüssigkeitsmengen und zur Bereitung der Normalflüssigkeiten.

Einen ähnlichen Zweck haben die Misch-Gefässe (s. Fig 8 u. 9, S. 15). Es sind dies cylinderförmige Standgefässe, welche

graduirt sind und an ihrer Oeffnung mit einem dicht eingeschliffenen Glaspfropfen geschlossen werden können. Sie dienen hauptsächlich zur Mischung zweier gemessenen Flüssigkeiten bei der Titerstellung; sowie überhaupt zur Volumbestimmung von Flüssigkeiten.

Fig. 7.

Alle Messungen müssen bei der auf den Instrumenten angegebenen Temperatur (in der Regel 14 ° R.) vorgenommen werden, widrigenfalls man entweder zu viel oder zu wenig messen würde, je nachdem die Temperatur niedriger oder höher ist. Jedoch machen 5 bis 6 Grade Abweichung von der Normal-Temperatur nur einen sehr unbedeutenden Fehler aus, so dass man ihn vernachlässigen kann.

Fig. 8.

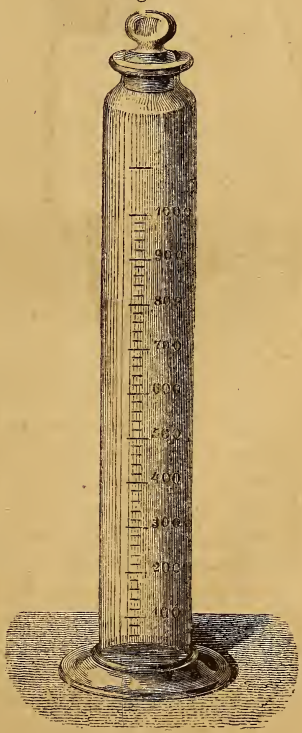


Fig. 9.

§ 3.

Darstellung der Probe- und Normalflüssigkeiten im Allgemeinen.

Unter Normal- und Probeflüssigkeiten versteht man Lösungen, welche in einem bestimmten Volumen eine bekannte Gewichtsmenge gelöster Substanz enthalten. Diesen bekannten Gehalt der Probeflüssigkeit an gelöster Substanz nennt man Titer, und darnach die Verfahrungsarten, mit diesen Flüssigkeiten quantitative Bestimmungen auszuführen, Titrirmethoden.

In den meisten Fällen stellt man die Probeflüssigkeiten so, dass sie in einem Liter das Atomgewicht des in ihnen gelösten Körpers in Grammen enthalten. So enthält beispielsweise die Normal-Schwefelsäure in einem Liter oder 1000 CC. das Atomgewicht von SO^3 in Grammen oder 40 Gramme wasserfreie Schwefelsäure.

Häufig ist es wünschenswerth, die Probeflüssigkeit noch verdünnter anzuwenden. Dann bedient man sich einer Zehntel- und Hundertstel-Normallösung, d. h. einer Normalflüssigkeit, welche 10- oder 100fach durch Wasser verdünnt ist oder im Liter den zehnten, resp. den hundertsten Theil des Atomgewichtes des gelösten Körpers in Grammen enthält.

Diese bisher beschriebenen Probeflüssigkeiten nennt man auch eigentliche Normalflüssigkeiten. Sie empfehlen sich ungemein dadurch, dass man bei ihrer Anwendung nicht nöthig hat, eine Berechnung über die Beziehung zwischen den Atomgewichten des in der Normallösung befindlichen und des zu untersuchenden Körpers anzustellen. Denn es ist einleuchtend, dass ein Cubikcentimeter einer Normalflüssigkeit, welcher das Atomgewicht des in ihr gelösten Körpers in Milligrammen enthält, wiederum von der zu untersuchenden Substanz eine äuqivalente Menge freimachen oder binden muss. Ein Beispiel mag dies erläutern.

1 CC. Normal-Schwefelsäure, welcher 40 Mgr. oder 1 Aequivalent SO^3 enthält, neutralisirt in einer Aetznatron-Lösung wiederum ein Aequivalent Aetznatron in Milligrammen oder 31,2 Mgr.; 2 CC. Normal-Schwefelsäure natürlich die doppelte Menge, 3 CC. die dreifache u. s. w. Man hat also nur nöthig, die Anzahl der zur Neutralisation einer gegebenen Aetznatron-Lösung verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Schwefelsäure mit dem Atomgewicht des Aetznatrons 31,2 zu multipliciren, um die Gewichtsmenge des letzteren in der Lösung zu erfahren.

Ausser diesen eigentlichen Normalflüssigkeiten wendet man noch Probelösungen an, deren Titer nach den Gewichtseinheiten des durch sie zu bestimmenden Körpers eingestellt ist. So bedient man sich zur Untersuchung der Silberlösungen einer

Chlornatrium-Lösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 1 Mgr. metallisches Silber anzeigt. Ebenso gebraucht man Chamäleon-Lösungen, von denen jeder Cubikcentimeter 10 Mgr. metallisches Eisen in Eisenoxydul-Lösungen bestimmt. Natürlich können auch diese Probeflüssigkeiten je nach Bedürfniss um das Zehn- oder Hundertfache verdünnt werden, so wie man überhaupt dieselben nach den verschiedenen Mischungs-Verhältnissen anfertigen kann

Wie man aber auch diese Verhältnisse wählen mag, immer ist es unbedingt nothwendig, den Titer der Probeflüssigkeit genau zu kennen und von Zeit zu Zeit zu untersuchen, ob derselbe sich nicht geändert hat. Sollte dies der Fall sein, so muss man ihn aufs Neue bestimmen, um bedeutendere Fehler bei den Titrirungen zu vermeiden.

In Betreff der Bereitung der Normal- und Probeflüssigkeiten gilt im Allgemeinen Folgendes:

Besteht eine Normalflüssigkeit aus einer Lösung eines festen Körpers, so hat man vor allen Dingen dafür Sorge zu tragen, dass der zu lösende Körper chemisch reinund in einer Form sei, in welcher man seine chemische Zusammensetzung durch Wägen genau berechnen kann. Wollte man z. B. normal-kohlensaures Natron darstellen, so muss man das chemisch reine, doppelt-kohlensaure Natron vorher glühen, um sicher zu sein, alles Wasser und das zweite Atom Kohlensäure vollständig vertrieben zu haben. Dann erst kann man durch Wägen den Gehalt des Salzes an Aetznatron berechnen. Andere Körper wägt man in krystallisirtem Zustande, weil man so am sichersten ihre Zusammensetzung ermitteln kann. Dies gilt beispielsweise vom Chlorbaryum, welches man als $BaCl + 2HO$, dem unterschwefligsauren Natron, welchns man als $NaOS^2O^2\,5\,aq$ wägt, etc.

In manchen Fällen ist es nothwendig, den zur Normalflüssigkeit anzuwendenden Körper durch eine genaue quantitative Untersuchung zu bestimmen.

Zur Darstellung der Normallösung wägt man die, zu einem Liter derselben erforderliche Menge des zu lösenden Körpers ab, bringt denselben in ein Litergefäss und giesst etwas destillirtes Wasser von gewöhnlicher Temperatur (14 bis 15° R.) hinzu. Nach erfolgter Lösung füllt man allmählig unter starkem Umschütteln das Litergefäss bis zur Marke. Zeigen sich in der Flüssigkeit noch einige Luftblasen, so lässt man diese durch längeres Stehen entweichen und ergänzt das Fehlende durch Nachgiessen von destillirtem Wasser.

Kleinere Quantitäten als einen Liter Normalflüssigkeit darzustellen, ist nicht rathsam, weil dadurch etwaige, beim Wägen und Mischen entstandene Fehler vergrössert werden.

Um eine Normallösung eines flüssigen Körpers zu bereiten, wie z. B. Normal-Salzsäure, kann man unter Umständen folgendermassen verfahren:

Sobald man sich überzeugt hat, dass die Flüssigkeit chemisch rein ist, wird ihr specifisches Gewicht ermittelt, indem man entweder ein tarirtes 100-Grm.-Fläschchen damit füllt und wägt, oder $^1/_4$-Liter-Gefäss tarirt, die Flüssigkeit bis zur Marke einfüllt und ihr Gewicht bestimmt. Genauer ist jedoch die Feststellung des specifischen Gewichts durch das 100-Grm.-Fläschen. Die specifische Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten durch Araeometer ist zur Bereitung von Normallösungen nur dann zulässig, wenn man mit Hilfe derselben noch genau die dritte Decimalstelle feststellen kann.

Ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit ermittelt, so bestimmt man aus der betreffenden, am Ende dieses Buches angefügten Tabelle ihren chemischen Gehalt. Dann misst man die für einen Liter Normallösung nöthige Menge Flüssigkeit ab, giesst sie in ein Litergefäss, und fügt so viel destillirtes Wasser hinzu, bis dasselbe bis zur Marke gefüllt ist.

Ein anderer noch genauerer Weg zur Darstellung von Normallösungen aus Flüssigkeiten besteht darin, dass man die Menge des, in einem bestimmten Volumen derselben enthaltenen integrirenden Körpers analytisch ermittelt, und darnach die Flüssigkeit normirt. Bei der Beschreibung der Darstellung von Normal-Salzsäure, Chamäleon-Probelösung etc. wird dies noch näher auseinandergesetzt werden.

Die erhaltenen Probe- und Normalflüssigkeiten werden in passende Gefässe gegossen, diese gut verkorkt oder mit Glasstöpseln verschlossen und an einen dunklen, staubfreien Ort gestellt.

Alle Normallösungen und Probeflüssigkeiten müssen, wenn sie längere Zeit aufbewahrt wurden, ehe man sie anwendet, auf ihren Titer geprüft, respective mit anderen Probeflüssigkeiten verglichen werden. Aus diesem Grunde fertigt man am besten für jede Probelösung eine zweite zur gegenseitigen Vergleichung an. So benutzt man zur Untersuchung der Normal-Schwefelsäure eine Normal-Kalilösung. Sind diese beiden Flüssigkeiten richtig, so muss ein bestimmtes Volumen der einen genau dasselbe Volumen der anderen sättigen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist der Titer wieder zu berichtigen, indem man feststellt, wie viel Normal-Kalilösung nöthig ist, um eine bestimmte Menge Normal-Schwefelsäure zu sättigen.

Einige speciellere Angaben über die Bereitung der Normalflüssigkeiten, sowie über andere maassanalytische Operationen werden bei Beschreibung der verschiedenen Titrirmethoden ge-

macht werden; dagegen unterlasse ich es, die gewöhnlichen chemischen Manipulationen, wie Filtriren*), Wägen, Abdampfen u. s. w. genauer zu erörtern, indem ich letztere als bekannt voraussetze.

---

*) Beim Filtriren mache ich darauf aufmerksam, dass man nur dann nöthig hat die abfiltrirten Niederschläge auszuwaschen, wenn letztere bestimmt werden sollen, und solche Substanzen in Lösung sind, welche diese Bestimmung beeinträchtigen. Soll dagegen die Quantität eines Körpers im Filtrat ermittelt werden, so misst man nach vollendeter Fällung das ganze Flüssigkeitsvolumen nebst dem Niederschlage; filtrirt, bestimmt die Menge des Körpers in einer gemessenen Portion des Filtrats, und berechnet daraus seine Gesammtmenge. Der dabei entstehende Fehler ist bei einer Flüssigkeitsmenge, deren Gewicht das des getrockneten Niederschlages nur um das 200fache übertrifft, klein genug, um vernachlässigt zu werden. Als empfehlenswerthe Filtrirapparate seien die Bunsenschen Filter mit Luftleere und die sehr einfachen, in Oesterreich vielfach angewandten Tassen-Filter genannt.

Zweiter Abschnitt.

Sättigungs-Analysen.

(Alkalimetrie und Acidimetrie).

Unter Sättigungs-Analysen versteht man maassanalytische Verfahren, bei denen entweder eine Base durch Säuren oder eine Säure durch Basen neutralisirt wird, wobei diejenigen Mengen an Säure oder Alkali, welche erforderlich sind, um diese Sättigung hervorzubringen, den Maasstab zur Gewichtsbestimmung des gesuchten Körpers geben. Man kann deshalb die Sättigungs-Analysen in 2 Klassen eintheilen: in die Alkalimetrie (Basenmessung) und Acidimetrie (Säuremessung).

§ 4.

Probeflüssigkeiten für die Sättigungs-Analysen.

Man hat früher mit besonderer Vorliebe zwei nicht flüchtige Säuren, Schwefelsäure und Oxalsäure, als Probeflüssigkeiten für die Sättigungs-analysen empfohlen und angewandt. Dagegen liesse sich nichts einwenden, wenn die genannten Säuren mit den so oft zu titrirenden alkalischen Erden leicht lösliche Salze bilden würden, und wenn nicht die Erfahrung gezeigt hätte, dass Salpetersäure und Salzsäure ebenso beständige, aber brauchbarere Titerflüssigkeiten abgäben. Meine eigne Beobachtung belehrte mich, dass eine Normal-Salzsäure über $^1/_2$ Jahr vollständig titerbeständig blieb, und beim Kochen einer $^1/_{10}$, ja selbst einer $^1/_5$ Normalsäure konnte ich auch während 10 Minuten durch ein in die Dämpfe gehaltenes Lackmuspapier keine saure Reaction nachweisen. Da nun die Salzsäure so leicht lösliche Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden eingeht und jetzt mit Bequem-

lichkeit in sehr reinem Zustande käuflich bezogen werden kann, so beschloss ich sie als Probeflüssigkeit anzuwenden. Die Salzsäure hat vor der sonst ebenso brauchbaren Salpetersäure den Vorzug, dass sie nicht oxydirend wirkt, und in grösserer Reinheit zu haben ist, während die Salpetersäure fast immer etwas salpeterige Säure enthält. Endlich lässt sich auch ihr Gehalt nicht blos acidimetrisch, sondern auch (und dies gibt eine sehr geeignete Controle) durch Silber sehr genau und leicht ermitteln.

In der That hat sich denn auch die Salzsäure bei meinen alkalimetrischen Arbeiten so vortrefflich bewährt, dass ich sie, bei ihrer vielseitigen Brauchbarkeit, allen anderen Normal-Säuren für die Sättigungs-Analysen vorziehe und bei allen derartigen Arbeiten anwende.

Die reine, als Titerflüssigkeit brauchbare Salzsäure darf nach Abstumpfung durch doppeltkohlensaures Natron weder eine mit Iodkalium versetzte Stärke-Lösung bläuen (freies Chlor), noch mit Stärke-Lösung und darauf mit einem Tropfen Iodlösung versetzt die Bildung der blauen Iodstärke verhindern (schweflige Säure). Endlich darf die mit Ammon etwa abgestumpfte Säure Chlorbaryum-Lösung nicht merklich trüben, also keine Schwefelsäure enthalten. Geringe Spuren von Schwefelsäure sind indess ohne Belang.

Im Ganzen ist es nicht schwer, sich eine Säure, welche keine dieser Reactionen zeigt, zu verschaffen.

Man könnte nun eine verdünnte reine Salzsäure mit Silbernitrat auf ihren Chlorgehalt prüfen und danach die Titer-Stellung vornehmen; da aber die Säure möglicher Weise Chlormetalle enthalten könnte (was der Fall ist, wenn sie beim Verflüchtigen auf Platinblech einen Rückstand hinterlässt), so kann diese Probe nur für eine absolut chemisch reine Säure gelten.

Für die Alkalimetrie und Acidimetrie ist es viel geeigneter, eine beständige feste Titer-Substanz zu Grunde zu legen, und dazu empfiehlt sich am meisten der chemisch reine kohlensaure Kalk. Man stellt ihn am besten aus Chlorcalcium-Lösung dar, indem man dieselbe mit Aetzammon, dem man auch einen Tropfen Schwefelammonium zusetzen kann, übersättigt, kocht und einen etwa entstehenden unbedeutenden Niederschlag (Eisenoxyd-Thonerde) filtrirt. Das Filtrat erhitzt man wieder zum Kochen und fügt in der Siedehitze einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammon hinzu, um dadurch allen Kalk als $CaOCO_2$ zu fällen.

Würde man die Fällung kalt vornehmen und dann erhitzen, so schliesst der sich hierbei zusammenziehende kohlensaure Kalk immer etwas Mutterlauge ein, die ihm durch Waschen nicht entzogen werden kann. Fällt man aber im Sieden, so ist der Niederschlag gleich krystallinisch und wasserfrei.

Das heiss gefällte Salz muss dann so lange mit heissem Wasser ausgewaschen werden, bis das Durchlaufende saure Silberlösungen nicht mehr trübt.

Den so erhaltenen kohlensauren Kalk erhitzt man in einem Tiegel so weit, dass die Gefässwände eben anfangen zu glühen; aber nicht höher. Man kann ihn vorsichtshalber dann noch mit ein paar Tropfen reiner, kohlensaurer Ammonlösung befeuchten und nochmals so lange erhitzen, bis alles Ammon verflogen ist. Diese Vorsichtsmaassregel ist aber überflüssig, wenn man den Tiegel vorher nicht zu hoch erhitzte; und wenn das kohlensaure Ammon nicht ohne Rückstand flüchtig ist oder Chlor enthält, so schadet man damit mehr als man nützt.

Ehe ich die Titerstellung der Salzsäure kurz beschreibe, muss ich vorausschicken, dass sich auch für das übliche Normal-Kali eine passendere Probeflüssigkeit gefunden hat.

Die grösste Schattenseite des Normalkalis ist, abgesehen von der schwierigen Darstellung im reinen Zustande, seine heftige Begierde Kohlensäure anzuziehen. Es muss daher stets in Flaschen mit Natronkalkrohr als Verschluss aufbewahrt werden. Dennoch hat es grosse Schwierigkeiten, eine kohlensäurefreie Aetzkalilösung zu conserviren. Ferner ist aber jedes Aetzkali, was, wie unbedingt erforderlich, mit Kalkhydrat gereinigt werden muss, ziemlich reich an Kalkwasser; ein Umstand, der bei Analysen von Kalksalzen häufig sehr störend ist.

Endlich ist die Aufstellung einer solchen mit den verschiedenen Röhren versehenen Kaliflasche nicht gerade sehr bequem; und da man bei Aetzkali auf Glas- oder Korkstöpsel ganz verzichten muss und selbst die Glasgefässe von der Lauge angegriffen werden, so hat die Aufbewahrung von Normal-Kalilauge für Denjenigen, der nicht sehr häufig damit zu thun hat, immer etwas Lästiges.

Ganz anders verhält es sich mit der eben so kräftig auf Lakmus reagirenden Aetzammonlösung. Dieselbe ist bequem in fast chemisch reinem Zustande zu haben und meist so frei von Kohlensäure, dass sie selbst im Kochen eine essigsaure Kalklösung nicht trübt.

Das Ammon hat überhaupt in reinem Zustande zur Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur nur eine sehr schwache Verwandtschaft. Ich habe wiederholt $^1/_2$-Normal-Ammonlösungen in mit Glasstöpseln verschlossenen Flaschen nach dreimonatlicher Aufbewahrung mit essigsaurem Kalk auf Kohlensäure ohne Erfolg geprüft.

Nun ist bekanntlich Ammon ein flüchtiger Körper, und selbst eine Normal-Ammonlösung verliert, wenn auch unbedeutend, mit der Zeit an Gehalt. Dagegen sind die Verluste, welche eine $^1/_2$-Normal-Ammonlösung nach viermonatlicher Aufbewahrung in

einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche zeigt, so unbedeutend, dass sie höchstens als Beobachtungsfehler gelten könnten. Ich habe auch in der That zuweilen gar keine Titerveränderung bemerken können. Ueberdies würde aber eine unbedeutende Titerverminderung, die jederzeit leicht zu corrigiren ist, noch lange nicht die Vortheile der Reinheit und Indifferenz gegen Kohlensäure und die dadurch erleichterte Aufbewahrung, welche das Aetzammon dem Kali gegenüber voraus hat, aufwiegen.

Aus diesen Gründen habe ich das $^1/_2$-Normal-Aetzammon als acidimetrische Flüssigkeit unbedenklich aufgenommen und auch in seiner vielfachen Anwendung immer bewährt gefunden.

Zur Darstellung der beiden Titerflüssigkeiten Normal-Salzsäure und $^1/_2$-Normal-Ammon verfährt man in folgender Weise.

Eine Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,100 wird mit ihrem vierfachen Volumen destillirten Wassers gemischt; ebenso mischt man ein Aetzammon vom specifischen Gewicht 0,960 mit seinem acht- bis neunfachen Volumen destillirten Wassers. Diese Mischung geschieht am besten in Mischcylindern.

Man prüft hierauf, wie viel CC. Ammon erforderlich sind, um 20 CC. der Säure, welche man mit einer Pipette in ein Becherglas gebracht und mit Lakmus-Tinctur gefärbt hat, zu sättigen.

Hierauf wägt man 1 Grm. chemisch reinen kohlensauren Kalk ab, übergiesst ihn in einem Becherglase mit 20 CC. der Salzsäure, verdünnt etwas, färbt mit Lakmus und kocht alle Kohlensäure weg. Alsdann lässt man erkalten, oder kühlt durch Einstellen in Wasser vollständig ab und titrirt mit dem Ammon bis zur eintretenden Blaufärbung. Man erfährt dadurch den Ueberschuss der freien Säure und findet nun, wie viel CC. Salzsäure 1 Grm. $CaOCO^2$ entsprechen. Multiplicirt man daher das vorhandene Säurevolumen mit 20 und dividirt mit der Zahl CC., die einem Gramm $CaOCO^2$ entsprachen, so gibt das Product das Volumen, welches die richtige Normirung der vorhandenen Säure erfordert, und zieht man hiervon das vorhandene Säurevolumen ab, so gibt der Rest die zuzusetzende Quantität destillirten Wassers.

Da das Ammon halb-normal sein soll, so muss es so verdünnt werden, dass je 2 CC. desselben erforderlich sind, um 1 CC. der richtig gestellten Normalsäure zu sättigen, was wohl ohne weitere Beschreibung verständlich ist.

Sowohl die Normalsäure als das $^1/_2$-Normal-Ammon bewahrt man in mit Glasstöpseln gut verschliessbaren Flaschen an einem kühlen Orte auf, und bemerkt auf der Etiquette der Flaschen den Titer und das Datum der Titerstellung.

Bei den Titrirungen kann es unter Umständen erwünscht sein, noch schwächere Probeflüssigkeiten zu besitzen; alsdann be-

reite man sich durch einfache Verdünnung der Säure $^1/_2$-Normal-HCl und ebenso $^1/_4$-Normal-Ammon. Indess sind für die meisten Fälle die Normalsäure und das $^1/_2$-Normal-Ammon ausreichend, weil die meisten Analysen, welche diese Flüssigkeiten erfordern, mit der alkalischen Reaction, welche das Zurücktitriren mit $^1/_2$-Normal-ammon hervorbringt, beendigt werden. Da nun 2 CC. Ammon erst 1 CC. Normalsäure entsprechen, so wird der Fehler, der durch ein zu hastiges Zusetzen entstehen könnte, sehr verringert, so dass man den Säureüberschuss viel genauer erfährt, als wenn mit gleichwerthigen Flüssigkeiten gearbeitet wird.

Eine dritte Probeflüssigkeit für die Sättigungs-Analysen, welche allerdings seltener in Anwendung kommt, ist das normal-kohlensaure Kali.

Diese Flüssigkeit dient zur Bestimmung gebundener Säuren, indem eine grosse Zahl von löslichen und unlöslichen Salzen durch Kochen damit ihre Säure vollständig abgeben und gleichzeitig das unlösliche Oxyd oder die kohlensaure Verbindung abscheiden. So eignet es sich z. B. zur Bestimmung der Schwefelsäure im Gips oder gipshaltigen Mergel, zur Bestimmung der Salzsäure im Eisenchlorid, Zinkchlorid etc., zur Ermittelung der Oxalsäure im oxalsauren Bleioxyd u. s. f. Es wird später dessen Anwendbarkeit näher bei den einzelnen Methoden beschrieben werden.

Die Normal-Pottaschelösung bereitet man am besten durch Auflösen von 69 Grm. Kali carbonic. tartaro in einem Liter Wasser. In der Regel hat diese Lösung schon den verlangten Gehalt, immerhin ist aber eine Prüfung nothwendig.

Zu diesem Zwecke übersättigt man 20 CC. derselben mit 30 CC. Normal-Salzsäure, kocht die Kohlensäure weg, kühlt in Wasser und titrirt mit $^1/_2$-Normal-Ammon auf blau. Nach dem so gefundenen Gehalt kann dann die Flüssigkeit leicht normirt werden. Die Normal-Pottaschelösung hält selbstverständlich ihren Titer sehr gut und wird wie die anderen Probeflüssigkeiten aufbewahrt.

Statt Pottasche Soda als Titersubstanz zu wählen, ist weniger gut, weil sich das schwerer lösliche kohlensaure Natron aus Niederschlägen nicht so gut als die zerfliessliche Pottasche auswäscht, und überdies das Kali manche Salze energischer zersetzt, als das Natron.

Hinsichtlich des Indicators für die Sättigungs-Analysen mag folgendes hier erwähnt werden.

Eine grosse Zahl färbender Substanzen sind von mir auf ihre Brauchbarkeit für die Alkalimetrie in den letzten zwei Jahren geprüft worden. Namentlich Kohlaufguss, Georginentinctur, die alkoholischen Auszüge der Blätter der Malva arborescens, Aufkochungen des Samens von Solanum guinense, ferner das Phlori-

zein-Ammoniak, der neuerdings empfohlene Farbstoff der Blätter von Coleus Verschaffelti, Fernambuc und Campecheholz-Extract, Cochenille, Eisenrhodanid, Berlinerblau, Curcuma, Alizarin und das Cyanin. Ich fand aber, dass alle diese Farbstoffe immer eine von den beiden gleich folgenden unbrauchbaren Eigenschaften haben:

entweder sind sie zu unempfindlich,

oder sie geben bei Gegenwart von Spuren eines Eisen- oder Thonerde-Salzes die erwartete Färbung gar nicht oder viel zu zeitig.

Zur ersten Klasse gehören ausser den Farbhölzern und der Cochenille fast alle genannten Farbstoffe*) oder Präparate; zur letzteren die sonst vortreffliche Cochenille und die Farbhölzer.

Ich kann demnach für die Alkalimetrie nichts besseres als die Lakmus-Tinktur, und bei besonderer Reinheit der Substanzen noch die alkoholische Cochenille-Tinktur empfehlen.

Die beste Bereitung der Lakmus-Tinktur besteht darin, dass man die käuflichen Lakmus-Tafeln erst mit starkem Weingeist digerirt, wodurch manchmal ein indifferenter blauer Farbstoff, den ich als Verfälschung ansehe, ausgezogen wird; alsdann den Weingeist abgiesst und mit heissem Wasser einen Auszug bereitet. Diesen Auszug säuert man mit Schwefelsäure an und übersättigt mit etwas Aetzbarytlösung. Alsdann leitet man zur Entfernung des Barytüberschusses Kohlensäure ein, erhitzt zum Sieden und filtrirt.

Einfacher und für die meisten Fälle ausreichend ist es, die Tinktur in 2 Theile zu theilen, wovon man den einen ein wenig ansäuert, den anderen mit verdünnter Pottaschelösung etwas alkalisch macht und dann beide Portionen mischt. Die Tinktur hält sich am besten in Flaschen, deren Korke nicht dicht schliessen, sondern der Länge nach eingekerbt sind.

§ 5.

Die Methoden der Sättigungs-Analysen im Allgemeinen.

Bei allen Methoden der Sättigungs-Analysen so wie bei den meisten Titrirungen kommt es darauf an. den Punkt, wo in der gefärbten Untersuchungsflüssigkeit der Farbenwechsel eintritt, recht scharf zu erkennen. Bei der Lakmus-Tinktur, welche für die meisten Sättigungs-Analysen den Indicator abgibt, sind besondere Vorsichtsmaassregeln zu beachten, wenn man eine recht deutliche Erscheinung haben will.

*) Das Cyanin ist darum unbrauchbar, weil es von Kohlensäure stark alterirt wird.

Zunächst färbe man die Flüssigkeit nur eben so stark mit Lakmus, dass sie, wenn sauer, eben deutlich zwiebelroth, wenn alkalisch, sichtlich blau erscheint. Soll die Beendigung der Analyse dadurch erkannt werden, dass die geröthete Flüssigkeit plötzlich blau wird, so ist vor allen Dingen dafür zu sorgen, dass die saure Flüssigkeit keine Kohlensäure enthält, was durch 3—5 Minuten langes Kochen unter Einstellen eines spitzigen Glasstabes beseitigt werden kann.

Bei Anwendung des $^1/_2$-Normal-Ammons ist ferner zu berücksichtigen, dass die Titrirungen damit niemals in der Wärme geschehen; also eine heisse Flüssigkeit erst durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden muss, ehe sie mit Ammon titrirt werden darf. Der Grund dieser Maassregel ist, dass heisse Ammonsalzlösungen, namentlich schwefelsaures Ammon, die Lakmus-Tinktur schwach röthen, wogegen in der Kälte nach meinen Beobachtungen schon 2 Tropfen $^1/_2$-Normal-Ammon genügen, um die röthlichviolette Farbe, welche durch Auflösung von 10 Grm. $AmOSO_3$ in $^1/_2$ Liter mit Lakmus gefärbten Wassers entsteht, in reines Blau überzuführen.

Beobachtet man diese Cautelen, so werden die Titrirungen sehr scharf, weil das Ammon immer fast absolut kohlensäurefrei ist und daher einen sehr deutlichen Farbenwechsel hervorbringt.

A. Alkalimetrie.

§ 6.

Bestimmungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien, alkalischen Erden und des Bleioxyds.

Die Lösungen der Aetzalkalien und alkalischen Erden lassen sich direct mit Normal-Salzsäure auf roth titriren; dies gelingt um so besser, je freier die Base von Kohlensäure ist. Besonders günstig ist daher das Verfahren zur Prüfung des Aetzammons, des Aetzbaryts oder Strontianwassers, der frisch bereiteten Kali- oder Natronlauge. Für den sehr schwerlöslichen Aetzkalk und die Aetzmagnesia dagegen ist es geeigneter, so zu verfahren, wie es bei den kohlensauren Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden erforderlich ist.

Die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden reagiren zwar auch alkalisch, aber nur so lange, als nicht doppeltkohlensaure Salze oder freie Kohlensäure durch den Zusatz der Probesäure entstanden sind. Reines doppeltkohlensaures Natron bläut

Lakmuspapier nicht im mindesten, eben so wenig das entsprechende Kali oder Ammonsalz.

Aus diesem Grunde ist man bei der Bestimmung kohlensaurer Alkalien genöthigt, entweder siedendheiss zu titriren, wobei nur $1^1/_2$ fach oder einfach kohlensaure Salze, welche alkalisch reagiren, bestehen können; oder, was bequemer und genauer ist, man übersättigt die Lösung mit gemessener Probesäure, kocht alle Kohlensäure aus, lässt erkalten oder kühlt und titrirt dann mit $^1/_2$-Normal-Ammon die roth gefärbte Flüssigkeit blau. Die verbrauchten CC. Ammon halbirt man und zieht sie von der angewandten Probesäure ab, um als Rest die Anzahl CC. Normal-Salzsäure zu erfahren, welche zur Sättigung des vorliegenden Carbonats erforderlich waren. Wendet man statt Lakmus Cochenille-Tinktur an, so kann man die kohlensauren Alkalien direct mit Salzsäure auf gelbroth titriren, da die Kohlensäure die Farbe der Cochenille so gut wie nicht verändert. Noch genauer wird alsdann die Titrirung, wenn man mit gemessener Salzsäure übersättigt und dann mit $^1/_2$-Normal-Ammon auf blauviolett zurücktitrirt. Die Farbenerscheinung ist dann sehr scharf. Beachtenswerth aber ist, dass hierbei Thonerde und Eisen nicht zugegen sein dürfen.

In gleicher Weise verfährt man auch mit den kohlensauren und den schwer löslichen ätzenden alkalischen Erden, nur arbeitet man, wenn nicht ganz reine Stoffe vorliegen, mit Lakmus-Tinktur.

Man thut am besten, die im Wasser vertheilte Substanz auf etwa 60—70 Grad zu erhitzen, dann aus einer Pipette 10 CC. Normal-Salzsäure zufliessen zu lassen und weiter zu erwärmen. Die Säure greift in der Hitze stürmisch das Salz an und das heisse Wasser lässt die Kohlensäure recht vollständig entweichen. Hatte sich durch die ersten 10 CC. noch nicht Alles gelöst, so färbt man mit Lakmus-Tinktur und gibt nochmals 10 CC. hinzu. Verursachen diese ein Aufbrausen und bleibt die Flüssigkeit nicht roth, so ist noch mehr Säure erforderlich. Sobald ein neues Quantum Säure aber kein Auibrausen mehr bewirkt und die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen roth bleibt und keine oder wenig Blasen mehr entwickelt, ist genug Säure vorhanden. Man erhitzt dann zum Sieden und lässt alle Kohlensäure durch 3 Minuten langes Kochen entweichen. Alsdann wird gekühlt und mit Ammon zurücktitrirt.

Zu beachten ist, dass man durch geeignete Wassermengen dafür Sorge trage, dass der Säureüberschuss mindestens dreifach verdünnt sei, ehe man zum Sieden erhitzt. Erwartet man also, dass der Säureüberschuss höchstens 10 CC. betrage, so ist es erforderlich, dass die Flüssigkeit mindestens 40 CC. einnimmt, wenn nicht Spuren von Salzsäure sich verflüchtigen sollen.

Nimmt man die Erwärmung zum Sieden im Becherglase vor, so ist es zweckmässig, dasselbe mit einem Uhrglase zu bedecken, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden. Bei Anwendung von Kochkolben ist es am besten, diese in einen Retortenhalter einzuspannen und geneigt zu erhitzen. Sehr geeignet zu allen alkalimetrischen Titrirungen sind Porzellanschalen, weil man darin nicht blos sehr gut die Enderscheinung sehen, sondern auch Kohlensäure sehr rasch und bequem auskochen kann.

In ganz ähnlicher Weise als die kohlensauren Alkalien lässt sich auch das Bleioxyd bestimmen. Hat man dasselbe aus irgend einer Lösung durch Schwefelsäure als Sulfat abgeschieden, (eine viel angewandte Trennungsmethode), so kann man das schwefelsaure Salz mit einer gemessenen Menge Normal-Pottaschelösung einige Minuten erwärmen, dann filtriren und das Filtrat, welches nun alle Schwefelsäure, welche vorher an Bleioxyd gebunden war, nebst überschüssigem kohlensauren Kali enthält, titriren. Zieht man den gefundenen Ueberschuss von $KOCO^2$ von der angewandten Pottaschemenge ab, so ergibt der Rest die dem schwefelsauren Bleioxyd aequivalente Menge kohlensauren Kalis, wodurch das Blei bestimmt ist.

Statt dessen kann man auch das Sulfat mit einer beliebigen Pottaschemenge zersetzen und den ausgewaschenen Rückstand in gemessener heisser Normal-Salzsäure oder noch besser Salpetersäure lösen, dann durch Zusatz von Glaubersalz alles Blei abscheiden und im Filtrat den Säureüberschuss bestimmen. Indess ist die vorige Methode kürzer, weil sie nur eine Filtration erfordert.

§ 7.

Gemenge von kohlensaurem und Aetzalkali.

Zur Bestimmung eines Gemenges von kohlensaurem Alkali und Aetzalkali kann man folgendermassen verfahren: Nachdem man sich irgend eine Gewichtsmenge der Substanz abgewogen, oder, wenn sie in flüssiger Form vorhanden ist, abgemessen hat, kocht man die Lösung derselben mit Chlorbaryum. Sobald sich der dadurch entstandene Niederschlag etwas abgesetzt hat, wird er filtrirt, gut mit heissem, destillirten Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Normal-Salzsäure titrirt. Auf diese Weise findet man die Menge des freien ätzenden Alkalis. Um die des kohlensauren Alkalis zu bestimmen, bringt man den ausgewaschenen Niederschlag nebst Filter in ein Becherglas und löst ihn in einer gemessenen Menge Normal-Salzsäure, bestimmt darauf den Ueberschuss derselben durch $^1/_2$-Normal-Ammon und erfährt so die Menge

des kohlensauren Baryts, welche gefällt wurde. Aus dieser kann die des kohlensauren Alkalis berechnet werden.

Bei diesem Verfahren ist auf Zweierlei zu achten: einerseits, dass man nur ein Alkali als kohlensaure Verbindung und in ätzendem Zustande zu bestimmen habe, (denn selbstverständlich würde bei der Verschiedenheit der Atomgewichte verschiedener Basen die Titrirung falsche Resultate geben müssen); andererseits aber ist zu berücksichtigen, dass man möglichst schnell und in verdecktem Filter abfiltrire, damit das freie Alkali nicht Kohlensäure aus der Luft anziehe. Es ist einleuchtend, dass hierbei leicht Fehlerquellen entstehen, welche diese Methode nicht empfehlenswerth machen. Bei der Acidimetrie werden wir bessere Verfahren für denselben Zweck kennen lernen. Ich habe aber diese Methode hier deswegen angeführt, um vorläufig zu zeigen, wie man auf indirecte Weise maassanalytisch die Menge eines Körpers ermitteln kann. Es diente in diesem Falle die Bestimmung des kohlensauren Baryts dazu, um die Menge des kohlensauren Alkalis zu finden. Wir werden später öfter von dergleichen indirecten Methoden Gebrauch zu machen haben, wobei ich bemerke, dass dieselben, bei passender Gelegenheit angewendet, ebenso zuverlässig als die directen sein können. Diese Methoden haben den Vortheil, dass man bei ihrer Anwendung häufig einer längeren Trennungs-Analyse überhoben wird.

§ 8.

Alkalische Erden in löslichen Salzen.

Liegt eine Lösung oder eine lösliche Verbindung eines Salzes von Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia vor, so kann man die darin enthaltene Menge der Base auf folgende Weise bestimmen: Man misst oder wägt, je nachdem das Salz in Lösung oder in fester Form gegeben ist, eine bestimmte Quantität desselben ab und löst diese im letzteren Falle in destillirtem Wasser auf,*) kocht darauf die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak (Magnesiasalze mit Aetzkali) im Ueberschuss und filtrirt den dadurch entstehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus und bringt denselben nebst Filter in ein Becherglas, worin er in einer gemessenen Menge Normal-Salzsäure aufgelöst wird. Nach erfolgter Lösung wird

*) Die Operationen des Wägens oder Messens und Auflösens der zu untersuchenden Substanz, welche allen maassanalytischen Bestimmungen vorhergehen müssen, will ich von nun an kurz „Vorarbeiten“ zur Titrirung nennen.

der Ueberschuss der Säure durch $^1/_2$-Normal-Ammon, wie vorher angegeben, bestimmt, woraus man einerseits die Menge der Base, andererseits die des Salzes berechnen kann. Angenommen, man fand in einer Chlorbaryumlösung auf diese Weise 1,53 Grm. BaO, so würde dies 2,080 Grm. BaCl entsprechen; denn 1 Aequivalent BaO = 76,5 entspricht einem Aequivalent BaCl = 104,0, mithin hat man die Gleichung 76,5 : 104 = 1,53 : x, woraus x = 2.080 Grm. BaCl.

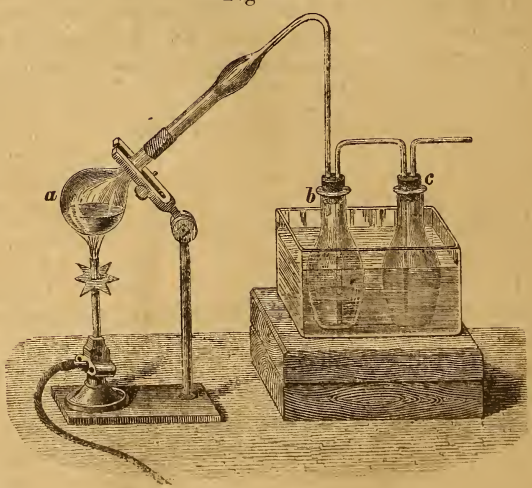
§ 9.

Ammoniak-, Salpetersäure- und Stickstoff-Bestimmung.

Um das Ammoniak in seinen Salzen quantitativ zu bestimmen, dient folgendes Verfahren:

Nachdem die Vorarbeiten zur Titrirung beendet sind, wird die Lösung in einen Kochkolben *a* von 200 CC. Inhalt gegossen.

Fig. 10.



Letzterer kann, wie Fig. 10 zeigt, mit einem zweiten, in Eiswasser stehenden und mit einer gemessenen Menge Normal-Salzsäure gefüllten gleich grossen Kolben *b* verbunden werden. Der Kolben *c*, welcher ebenfalls mit *b* in Verbindung steht, ist leer und dient dazu, um der im Apparat befindlichen Luft Ausgang zu gewähren, ohne dass dabei Ammoniakgas verloren gehen kann.

Sobald man sich überzeugt hat, dass der Apparat gehörig

schliesst, wirft man in den Kolben *a* einige Stängelchen Aetzkali und verbindet denselben darauf durch ein ungeschwefeltes Kautschuckrohr mit den Absorptionsgefässen. Darauf erhitzt man den Kolben *a* bis zum wallenden Sieden und erhält dieses so lange, bis die Hälfte oder zwei Drittel der Flüssigkeit abgedampft ist. Man ist dann sicher, alles Ammoniak ausgetrieben zu haben.

Der Inhalt der beiden Kölbchen *a* und *c* wird darauf in ein Becherglas entleert, die Kölbchen gehörig mit destillirtem Wasser nachgespült, und dann durch Titriren mit $^1/_2$-Normal-Ammon der Säureüberschuss ermittelt. Zieht man denselben von der Menge der angewandten Säure ab, so ergiebt der Rest diejenige Quantität Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung des Ammoniaks gedient hat, woraus sich die Menge des Letzteren berechnen lässt.

Ganz ähnlich wie Ammoniakverbindungen, kann auch die Salpetersäure in ihren Salzen durch Ueberführen derselben in Ammoniak sehr genau bestimmt werden. Diese Methode beruht auf folgender Eigenthümlichkeit dieser Säure.

Erhitzt man ein neutrales, salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit, in welcher Wasserstoff im *status nascens* in genügender Menge auftritt, so wird alle Salpetersäure in Ammoniak verwandelt. Man kann sich dazu des bei der Ammoniakbestimmung beschriebenen Apparates bedienen. Der Vorgang ist folgender:

$$NO^5 + 8H = NH^4O + 4HO.$$

Die salpetersaure Salzlösung wird unter Zusatz von Aluminium-Pulver oder -Blech in den Kochkolben gefüllt.*) Nachdem der mit gemessener Normal-Schwefelsäure gefüllte Absorptionsapparat vorgelegt ist, wird gekocht und dadurch alle Salpetersäure als Ammoniak ausgetrieben und bestimmt. Statt Aluminium kann man auch arsen- und antimonfreies Zink, welchem man die Hälfte seines Gewichts Eisenfeile zusetzt, benutzen.

Hätte man salpetersaures Ammoniak zu bestimmen, so kann man erst durch Kochen mit Kali das Ammoniak ermitteln, und dann durch Zusatz von Zink oder Aluminium die Salpetersäure ebenfalls als Ammoniak ihrer Quantität nach bestimmen.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch darauf aufmerksam machen, dass man in stickstoffhaltigen organischen Substanzen häufig den Stickstoff durch Ueberführung in Ammoniak ermitteln kann. Man bedient sich dazu einer Verbrennungsröhre, in welche zuerst an ihrem zugeschmolzenen Ende etwas Asbest gelegt, dar-

*) Liegt festes salpetersaures Kali zur Analyse vor, so gebe man auf 1 Gew.-Theil des Salzes 5 Gew.-Theile Aluminium und 15 Theile festes Kalihydrat.

auf eine kleine Schicht Oxalsäure-Krystalle hinzugefügt und auf diese ein inniges Gemenge der abgewogenen organischen Subztanz mit ihrem vierfachen Gewicht Natronkalk geschüttet wird. Dann fügt man noch eine Schicht Natronkalk hinzu, und stellt durch Klopfen an die horizontal liegende Röhre einen Gang zum Entweichen der sich entwickelnden Gase in der Füllung her. Das offene Ende derselben wird dann wie vorher mit einem mit gemessener Normal-Salzsäure gefüllten Kugelapparat in Verbindung gesetzt und das Ganze in einem Verbrennungsapparat für organische Elementaranalysen durch glühende Holzkohlen oder Gasfeuerung vorsichtig von der Oeffnung der Röhre nach ihrem zugeschmolzenen Ende zu erhitzt. Das ausgetriebene Ammoniak wird dann ganz so, wie vorher bestimmt. Es ist jedoch zu bemerken, dass nicht alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen auf diese Weise Ammoniakgas liefern; auch wird der Stickstoff im Indigo, Brucin und mehreren Alkaloiden nur theilweise in Ammoniak verwandelt. In solchen Fällen ist es am besten, denselben gasförmig abzuscheiden und zu messen. Da jedoch diese Bestimmungsmethode des Stickstoffes nicht in das Bereich der Titrirmethoden gehört, so will ich sie nicht besonders erörtern.

Soll Ammoniak bei Gegenwart der Alkalien oder alkalischen Erden, nicht aber der eigentlichen Erden und Metalloxyde, bestimmt werden, so kann, wenn die Flüssigkeit keine anderen Säuren als SO^3, NO^5, HCl, HI, HBr, CO^2, C^2O^3, AcO^3, TrO^5, BO^3 und SiO^3 enthält, folgende sehr einfache Methode dazu eingeschlagen werden.

Man säuert die Lösung, falls sie nicht schon sauer ist, mit Salzsäure etwas an, fügt Lakmus hinzu und titrirt mit $^1/_2$-Normal-Ammon oder mit einer Aetzkalilösung von alkalimetrisch geprüftem Gehalt auf blau. Wandte man $^1/_2$-Normal-Ammon an, so muss die Zahl der hierzu verbrauchten Cubikcentimeter notirt werden; alsdann fügt man zu dem Ganzen eine gemessene Menge der geprüften Aetzkalilauge, die nicht absolut kohlensäurefrei zu sein braucht, die aber ausreichen muss, um alle in der Flüssigkeit befindlichen Ammonsalze zu zersetzen.

Hierauf bringt man die Flüssigkeit in einer Porzellanschale zum Sieden und unterhält letzteres so lange, bis die entweichenden Dämpfe angefeuchtetes rothes Lakmuspapier nicht mehr bläuen. Ist dies nicht mehr der Fall, so titrirt man den Kaliüberschuss, zieht diesen von der zur Zersetzung angewandten Kalimenge ab, und erhält als Rest die dem Ammon aequivalente Menge Aetzkali. Hatte man die neutrale Reaction vor der Zersetzung mit Ammon hergestellt, so muss die dabei verbrauchte Menge von der nachher gefundenen in Abzug gebracht werden.

Die Methode ist namentlich für grössere Ammonbestim-

mungen empfehlenswerth. Man achte nur darauf, dass beim Kochen kein Verspritzen stattfinde.

§ 10.

Alkalimetrische Bestimmung von Kali und Natron in löslichen, aber nicht alkalisch reagirenden Salzen.

Dampft man die Lösung irgend eines Alkalisalzes, welches eine flüchtige Säure enthält, mit Schwefelsäure zur Trockne, bis die Säure verraucht ist, so erhält man schwefelsaures Salz. Kocht man dieses mit Aetzbaryt, leitet darauf Kohlensäure ein und filtrirt, so erhält man alles Alkali in Form von kohlensaurem Salz, welches wie beschrieben bestimmt werden kann.

Dieses Verfahren ist auch bei Gegenwart der alkalischen Erden oder Erden, ja selbst bei Anwesenheit der meisten Metallsalze anwendbar; weil alle diese Körper in kohlensaurem Kali unlöslich sind. Dennoch wird man, um keinen zu grossen Niederschlag zu erhalten, besser so manipuliren, dass das Alkalisalz den Hauptbestandtheil der mit Schwefelsäure einzudampfenden Flüssigkeit ausmacht. Ferner wende man nicht unnöthig viel Aetzbaryt an, weil dessen Entfernung durch Kohlensäure den Niederschlag vergrössert und daher das Auswaschen zwecklos erschwert.

Enthält ein Alkalisalz eine unflüchtige Säure, so ist es nothwendig, diese erst abzuscheiden, wenn sie durch Schwefelsäure nicht mit Leichtigkeit in ein flüchtiges Product verwandelt wird, wie Oxalsäure. Die meisten dieser Säuren lassen sich durch essigsaures Blei in neutraler oder schwach saurer Lösung entfernen. Dahin gehören namentlich Chromsäure, Phosphorsäure, Wolfram- und Molybdänsäure, Arsensäure, Weinsäure etc.

Auch lassen sich durch essigsaures Eisenoxyd einige der genannten Säuren, namentlich Arsen- und Phosphorsäure, vorher abscheiden. Die Anwendung des Bleies setzt voraus, dass die Lösung keine schwefelsauren Salze enthält, was bei der des Eisens gleichgiltig ist; auch kann man durch Kochen einen Eisenüberschuss beseitigen. Bei der Entfernung von Chrom-, Wolfram- und Molybdänsäure hingegen muss das Bleisalz angewandt werden. Einen Ueberschuss davon scheidet man nachträglich mit schwefelsaurem Ammon ab.

Es ist einleuchtend, dass bei dieser Methode, sowie bei allen alkalimetrischen Titrirungen überhaupt, immer nur eine Base quantitativ bestimmt wird.

Wie man aber bei Gegenwart von Natron, Kali und Natron bestimmen kann, wird später gezeigt werden.

Ein anderes, von Stolba empfohlenes Bestimmungsverfahren von Kali und Natron besteht darin, dass man dieselben aus schwach salzsaurer, oder besser essigsaurer Lösung mittels Kieselflusssäure fällt und der Flüssigkeit reichlich ein gleiches Volumen starken Alkohol zusetzt. Den mit 60% Alkohol ausgewaschenen Niederschlag empfiehlt Stolba in gemessener heisser Normal-Kalilauge zu lösen und den Alkaliüberschuss mit Normal-Säure zurückzutitriren. Wegen der schwer zu erkennenden röthlichblauen Uebergangsfarbe empfehle ich den Niederschlag mit Kalkmilch durch 10 Minuten langes Sieden zu zersetzen, hierauf Kohlensäure einzuleiten, bis der Kalküberschuss dadurch in kohlensaures Salz verwandelt ist, dann zu filtriren und heiss auszuwaschen. Das Filtrat darf mit Kohlensäure keinen Niederschlag mehr erzeugen. Es enthält alles Kali oder Natron als kohlensaure Salze, welche man direct mit Salzsäure unter Anwendung von Cochenilletinctur titriren kann.

Soll das Verfahren auf schwefelsaure Alkalien angewendet werden, so müssen dieselben erst mit essigsaurem Kalk und Weingeist versetzt werden, ehe man durch Kieselflusssäure fällt.

Statt der Kieselflusssäure kann man auch Kieselfluorkalciumlösung, die ich folgendermassen darzustellen empfehle, anwenden.

Man trägt in eine kochende Aetzbarytlösung, welche auf 1 Theil krystallisirtes Barythydrat etwa 5—7 Theile Wasser enthält, allmählig so viel äusserst fein gepulverten Kryolith ein, dass dadurch beinahe aller Baryt in Fluorbaryum verwandelt wird, also auf etwa 5 Theile Barytkrystall 1 Theil Kryolith. Man kocht etwa eine Viertelstunde, filtrirt heiss ab und wäscht so lange aus, bis Salmiak das Filtrat im Kochen nicht mehr trübt.

Den Niederschlag von Fluorbaryum vermischt man mit so viel künstlich bereiteter Kieselsäure (oder in Wasser geworfenem glühenden Quarzpulver) als der Kryolith wog, und übergiesst das Gemenge mit 5—7fach verdünnter Salzsäure. Es geht dadurch das Fluorbaryum in Kieselfluorbaryum über; Fluorkalcium thut dies unter gleichen Umständen nicht. Nach mehreren Stunden sättigt man vorsichtig den grössten Theil der freien Säure mit kohlensaurem Baryt oder Kalk übersättigt dann mit essigsaurem Kalk und filtrirt eine Stunde darauf das Kieselfluorbaryum ab. Der mit wässerigem Weingeist ausgewaschene Niederschlag wird dann mit Gips unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure gekocht, wodurch schon in 5 Minuten aller Baryt in schwefelsauren verwandelt wird. Man fügt nun der Lösung ein gleiches Volumen oder mehr starken Alkohol hinzu und filtrirt. Das Filtrat ist dann eine fast chemisch reine alkoholische Lösung von Kieselfluorkalcium, welche zur Fällung von Kali und Natron sehr ge-

eignet ist. Versetzt man sie mit entsprechend viel Schwefelsäure, so erhält man eine alkoholische Kieselflusssäure-Lösung, ohne die lästige Destillation, welche sonst zu deren Darstellung erforderlich ist, nöthig gehabt zu haben. Statt Aetzbaryt kann man ebenso gut eine Mischung von Chlorbaryum mit überschüssigem Aetzkali anwenden.

Die Niederschläge von Kieselfluorkalium und -Natrium bilden sich bekanntlich langsam, so dass mehrstündiges Stehenlassen der alkoholischen Flüssigkeit unbedingt erforderlich ist. Bei Anwendung von Kieselfluorkalcium hat man den Vortheil, das Fällungsmittel in concentrirterer Form erhalten zu können, da Kieselfluorkalcium in 60% Weingeist sehr leicht löslich ist. Da ferner freie Salz- und Salpetersäure die Fällung beeinträchtigen, so muss man vor derselben entweder die Lösung durch essigsauren Kalk in essigsaure überführen oder statt mit Kieselflusssäure mit dem Kalksalz fällen.

Ausser mit Kieselflusssäure kann man Kali auch mit Weinsäure fällen, jedoch dürfen dann keine anderen Basen als die Alkalien zugegen sein, was übrigens leicht mit kohlensaurem Ammoniak zu erreichen ist. Ist nur Kali und Natron (nicht Ammon) vorhanden, und es soll das Kali bestimmt werden, so kann man, bei nicht zu kleinen Kalimengen, nach Fr. Mohr sehr gut in folgender Art arbeiten. Man versetzt die Lösung mit so viel saurem weinsauren Natron, als zur Fällung des Kalis erforderlich ist und verdampft zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit einer grösseren Menge, etwa 100—150 CC., einer kalt gesättigten Weinsteinlösung, rührt gut durch einander und filtrirt nach einer Weile ab. Den Niederschlag auf dem Filter wäscht man mit derselben Weinsteinlösung aus und titrirt ihn dann mit Normal-Kali, indem man ihn in viel heissem Wasser löst, Lakmus zusetzt und bis zur Blaufärbung Kali zufliessen lässt. Da der Weinstein auf diese Weise die Hälfte seiner Weinsäure abgibt und auf ein Atom Kali 2 Atome Weinsäure enthält, so entspricht das bei der Titrirung verbrauchte Kali dem gesuchten.

Ich habe ebenfalls gesucht, die Weinsäure als Fällungsmittel für Kali und zugleich auch als Scheidungsmittel von Natron anzuwenden und bin dabei zu folgender, diesem Zwecke entsprechender Methode gelangt, welche ich wegen ihrer vielseitigen Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit sehr empfehlen kann.

Eine Lösung, welche nur von den Basen die Alkalien*), von

*) Durch kohlensaures (oder phosphorsaures) Ammon können die alkalischen Erden, durch Chlorbaryum anwesende Schwefelsäure, Chromsäure, Phosphorsäure, Arsensäure etc. beseitigt werden. Den Ueberschuss von Chlorbaryum entfernt man wieder durch kohlensaures Ammon.

den Säuren nur Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure enthält, wird zur Bestimmung von Kali und Natron, mit Ammon schwach übersättigt und auf 20—30 CC. eingedampft. Man setzt dann etwa 10—15 CC. käufliche essigsaure Ammonflüssigkeit (Liquor ammoniaci acetici sp. G. 1,035), die man, falls sie sauer reagirt, noch mit etwas Aetzammon bis zur Neutralität versetzen kann, hinzu, und wägt so viel reine, aus Alkohol krystallisirte Weinsteinsäure ab, dass dadurch alles Kali in Weinstein übergeführt wird und noch ein Theil des essigsauren Ammons in doppelt weinsaures Salz übergeht. In keinem Falle darf man so viel Weinsäure zugeben, dass dadurch alles essigsaure Ammon in weinsaures verwandelt wird; d. h. für 10 CC. essigsaures Ammon von 1,035 nicht mehr als höchstens 5 Grm. Weinsäure nehmen.

Kann man den Kaligehalt ungefähr abschätzen, so gibt man einfach so viel Weinsäure hinzu, dass man sicher ist, dadurch alles Kali in Weinstein zu verwandeln und noch etwas doppelt weinsauren Ammon zu bilden.

Die Weinsäure setzt man als feines Pulver zu und rührt dabei gut mit einem Glasstabe um, vermeide aber möglichst, die Glaswände damit zu berühren. Man lässt unter öfterem Umrühren die Masse etwa 5 Minuten stehen und fügt dann reichlich ein gleiches Volumen 95 % Alkohol hinzu, rührt wieder längere Zeit um und lässt gut absetzen. Nach einer Stunde, oft auch schon viel eher, hat sich die Flüssigkeit völlig geklärt. Man giesst darauf das Klare zuerst durch ein Filter, gibt dann den Niederschlag auf und wäscht ihn mit einer Mischung von 2 Theilen Alkohol auf 1 Theil destillirten Wassers so lange aus, bis das Durchlaufende von Kieselflusssäure oder, falls Chlor zugegen war, von salpetersaurem Silber nicht mehr getrübt wird.

Der Niederschlag enthält alles Kali als Weinstein, ausserdem fast alle übrige Weinsäure als doppelt weinsaures Ammon, aber keine Spur Natron. Der Weinstein ist nämlich in 50 % Alkohol bei Gegenwart von Essigsäure oder Weinsäure so unlöslich, dass selbst Platinchlorid und vermehrter Alkoholzusatz das Filtrat auch nach 24 Stunden nicht trüben, was mit 5 Milligramm Chlorkaliumzusatz schon in wenigen Augenblicken geschieht. Doppelt weinsaures Ammon ist ebenfalls in Spiritus schwer löslich, aber nicht so unlöslich als das Kalisalz; die Natronverbindung endlich ist leichter löslich; kann sich aber unter den beschriebenen Umständen nicht bilden. Ist jedoch essigsaures Natron zugegen, so muss man erst mit Salmiak versetzen, um es in Chlornatrium überzuführen, ehe man mit Weinsäure fällt; weil in einer Mischung von viel essigsaurem Natron und wenig essigsaurem Ammon durch Weinsäure auch etwas doppelt weinsaures Natron entsteht, was bei Salmiakzusatz nicht der Fall ist.

Den Niederschlag von Weinstein und doppelt weinsaurem Ammon bringt man in eine Porzellanschale, löst ihn in etwa 100—150 CC. heissem Wasser auf, färbt mit Lakmus und titrirt mit Normal-Aetzkaliflüssigkeit vorsichtig auf blau. Die dazu erforderlichen CC. Kali werden notirt und ebenso viel oder eine grössere abgerundete Zahl CC. davon zugesetzt und alles Ammon durch Abdampfen im Sieden ausgetrieben. Sobald dies geschehen und reichlich die Hälfte der Flüssigkeit oder mehr verdampft ist, titrirt man mit Normal-Salzsäure auf roth und zieht die verbrauchte Salzsäure von dem letzten Kalizusatz ab. Der Rest Kali entspricht dann dem Ammon, welches sich verflüchtete, und zieht man diesen Rest von den zur ersten Titrirung verbrauchten Kalimengen ab, so ergibt die Differenz die gesuchte Menge Kali. Hätte man z. B. zur ersten Titrirung 26, CC. Normal-Kali verbraucht, dann mit 30 CC. Kali abgedampft und mit 9,5 CC. Normal-Salzsäure zurücktitrirt, so enthielt der Niederschlag so viel Ammon, als 30—9,3 = 20,7 CC. Normal-Salzsäure sättigen, und zieht man diese von den 26,7 CC. Kali ab, so ist der Kaligehalt des Niederschlages 26,7 — 20,7 = 6 CC. Normal-Kali oder 6 × 47,2 Mgr. = 0,2832 Grm. KO. Wenn man zur Verjagung des Ammons genau ebenso viel Normal-Kali zusetzte, als die erste Titrirung ergab, so muss, wie leicht zu begreifen, die zum Zurücktitriren verbrauchte Normal-Salzsäure direct dem Kaligehalt des Niederschlages entsprechen.

Auf diese Weise kann das Kali sehr genau auch in den kleinsten Mengen bestimmt und von Natron geschieden werden. Man könnte den Niederschlag auch glühen und das dabei erhaltene kohlensaure Kali direct bestimmen; ich sehe darin aber keinen Vortheil, da die vorige Bestimmungsweise ebenso genau ist und durch das starke Schäumen und Aufblähen, welches die weinsauren Salze in der Hitze zeigen, leicht Verluste enstehen können.

Das Natron, welches bei diesem Verfahren in Lösung bleibt, kann daraus durch Kieselflusssäure oder Kieselfluorcalcium sehr gut abgeschieden und wie beschrieben bestimmt werden. Auch kann man mit Salzsäure in einer Platinschale zur Trockene verdampfen, gelinde glühen und das zurückbleidende Kochsalz wägen.

Da die Genauigkeit der Methode lediglich von der richtigen Titrirung abhängt, so kann man statt Normal-Kali noch besser $^1/_2$-Normal-Kali anwenden; oder man wendet eine beliebige Aetzkalilösung an, die man annähernd auf diese Verdünnung bringt und ihren Gehalt durch Normal-Salzsäure feststellt. Hat man die Titrirung etwas überstürzt, so kann man durch Zurückgehen mit Normal-Salzsäure sie wieder in Ordnung bringen.

B. Acidimetrie.

Es ist bemerkenswerth, dass nicht ebenso wie die löslichen freien Basen auch die löslichen freien Säuren sämmtlich durch directe Sättigung ermittelt werden können; sondern das acidimetrische Verfahren kann nur für einige der starken Säuren Anwendung finden. So lassen sich zwar Chlor-, Brom-, Iod-, Wasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Citronsäure, Essigsäure und Ameisensäure in freiem Zustande direct durch Titriren mit $^1/_2$-Normal-Ammon bestimmen; dagegen ist diese Methode für die Säuren des Phosphors, Arsens, Schwefels (ausser Schwefelsäure) ganz unbrauchbar. Ebenso wenig lassen sich Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, ja selbst die kräftige Fluorwasserstoffsäure weder mit Ammon, noch Kali oder Natron direct titriren, weil sie keine auf Lakmus indifferente Salze mit den Alkalien eingehen. Einige Säuren lassen sich jedoch indirect auf alkalimetrischem Wege ermitteln. So kann die Kieselflusssäure durch Fällung mittelst Chlorkalium aus wässerig alkoholischer Lösung und Zersetzung des Niederschlags durch Kalk aus der dabei resultirenden Kalimenge gefunden werden. Ebenso lässt sich Flusssäure durch Behandlung mit angesäuerter Wasserglaslösung in Form von Kieselfluorkalium abscheiden und dann in gleicher Art als Kali bestimmen.

Borsäure und Kohlensäure können als reine und wasserfreie Salze der alkalischen Erden, deren Gewicht bekannt ist, durch Auflösen in gemessener Normal-Salzsäure und Zurücktitriren mit $^1/_2$-Normal-Ammon dadurch bestimmt werden, dass man die so gefundene Menge der alkalischen Erde von dem Gewicht des in Arbeit genommenen borsauren oder kohlensauren Salzes abzieht und so als Rest die Quantität der Säure erfährt.

Die Kohlensäure kann indess auch direct und bei Gegenwart vieler anderer Säuren bestimmt werden, wie dies im nächsten § beschrieben werden wird.

§ 11.

Kohlensäure-Bestimmung.

Die Kohlensäure kann aus allen ihren Verbindungen durch Salzsäure oder Schwefelsäure ausgetrieben und direct als kohlensaurer Baryt bestimmt werden.

Im ersteren Falle empfehle ich folgendes Verfahren.

Man entwickelt aus der zu untersuchenden Substanz in einem langhalsigen Kochkolben, dessen Kautschuckpfropfen nur ein bis auf den Boden reichendes, oben mit Quetschhahn verschliessbares

Kugelrohr zur Aufnahme der Salz- oder Schwefelsäure und ein Gasleitungsrohr für die Fortleitung des Gases enthält.

In diesen Kolben legt man ausser der kohlensäurehaltigen Substanz noch einige Körnchen granulirtes Zink zur gleichzeitigen Entwicklung von Wasserstoff.

Die Gase passiren erst zwei Kölbchen, von welchen jedes etwa 100 CC. einer durch Absetzen geklärten Aetzbarytlösung von 1:25 bereitet, enthält. Man füllt damit noch zwei an die Kölbchen sich anschliessende U Röhren, wovon die erste zur Absorption der etwa durch die Kölbchen nicht aufgenommenen Kohlensäure, die zweite zur Abhaltung der äusseren Luft dient.

Nachdem der Apparat in dieser Weise zusammengestellt ist, so dass also das Gas erst die beiden Kolben, dann die beiden U Röhren passirt, lässt man durch Oeffnen des Quetschhahns aus der Kugelröhre ein wenig Salzsäure, damit sich lediglich Kohlensäure und nur wenig Wasserstoffgas entwickelt.

Hierauf erwärmt man allmählig immer stärker und gibt von Zeit zu Zeit immer wieder etwas Salzsäure hinzu. Sobald die meiste Kohlensäure entwickelt ist, veranlasst man durch stärkeren Salzsäurezusatz eine kräftige Wasserstoffgas-Entwickelung und erhält gleichzeitig die Masse im ruhigen Sieden.

Nachdem das Ganze etwa 10 Minuten gekocht hat und man sicher ist, alle Kohlensäure ausgetrieben zu haben, wird erkalten gelassen, darauf der Inhalt beider Absorptionskolben der sich daran schliessenden ersten U Röhre in ein Becherglas gegossen, mit destillirtem Wasser gut nachgespült und nachher zum Ganzen etwa 5 Grm. oxalsaures Ammon, in wenig mit Oxalsäure angesäuertem Wasser gelöst, zugefügt. Es wird dadurch der Barytüberschuss als Oxalat gefällt, ohne dass hierdurch der kohlensaure Baryt verändert würde. Jeder Fehler, der durch Kohlensäureanziehung entstehen könnte, wird auf diese Weise umgangen, weil das sich bildende Aetzammon an und für sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr indifferent zu Kohlensäure ist, und ferner kohlensaures Ammoniak nur sehr langsam auf oxalsauren Baryt, oxalsaures aber nicht auf kohlensauren Baryt unter diesen Verhältnissen einwirkt.

Der Niederschlag von kohlensaurem und oxalsaurem Baryt wird mit heissem Wasser gut ausgewaschen; dann durch gemessene Normal-Salzsäure gelöst, und nach Austreiben der Kohlensäure mit schwefelsaurem Kali versetzt, um sämmtlichen Baryt auszuscheiden. Man verdünnt und misst dann das Ganze, filtrirt einen gemessenen Theil ab und bestimmt mit $^1/_2$-Normal-Ammon die freie Salzsäure. Aus der dadurch gefundenen Menge kohlensauren Baryts berechnet man die der Kohlensäure.

Man erreicht auf diese Weise eine directe Kohlensäure-Bestimmung und hat den Vortheil, dass bei der Absorption etwa überspritzende Salzsäure auf das Resultat ohne Einfluss ist, da ja nur der wirklich gefällte kohlensaure Baryt bestimmt wird.

Die gleichzeitige Wasserstoff-Entwickelung durch Zink ist nicht absolut erforderlich, sie bewirkt aber eine gleichförmige Absorption der letzten Kohlensäure-Antheile. Indess gibt es auch Fälle, in denen die Anwendung von Zink unterbleiben muss; dies ist namentlich dann unstatthaft, wenn durch Zink reducirbare Metalle, wie Kupfersalze, Silberverbindungen etc., ferner niedere Oxydationsstufen des Schwefels (S^2O^2 und SO^2) zugegen. Die Metalle machen durch Ueberziehen das Zink bald unwirksam, SO^2 und S^2O^2 entwickeln aber damit in salzsaurer Lösung Schwefelwasserstoff. Ueberhaupt müssen die niedrigen Schwefelsäuren erst höher oxydirt werden, ehe man Kohlensäure entwickelt; man setze daher in solchen Fällen der Salzsäure eine grössere Menge Eisenchlorid hinzu und lasse das CO^2-Gas sich erst möglichst lange in der Kälte entwickeln.

Hat man in einem Gemisch von einem durch Salzsäure zersetzbaren Schwefelmetall und kohlensauren Salz die Kohlensäure zu bestimmen, so kann man ebenfalls durch Zusatz von Eisenchlorid die Schwefelwasserstoff-Entwickelung vermeiden. Als eine sehr einfache und meist hinlänglich genaue gewichtsanalytische Kohlensäure-Bestimmung kann ich folgende Methode empfehlen. Man wägt in ein schmales, etwa 100 CC. fassendes Becherglas annähernd 20 Grm. Salzsäure genau ab. Diese Salzsäure wird dargestellt durch Verdünnen der concentrirten (rauchenden) Säure mit dem halben Volumen Wasser. Hierauf trägt man die genau in einer Röhre gewogene Menge der kohlensäurehaltigen Substanz, jedoch mindestens 5 Grm., vorsichtig ein und stellt das Glas schief. Nach einer Viertelstunde, sobald die Gasentwickelung beendet ist, fügt man annähernd 5 Grm. Weinsäure, welche ebenfalls genau abgewogen wurde, hinzu und lässt, nachdem diese gelöst, wiederum eine Viertelstunde stehen. Alsdann wird das Ganze gewogen; der Gewichtsverlust ist die Kohlensäure. Bei dieser Ausführung, richtigem Wägen und Vermeidung des Spritzens, übersteigt der Fehler nicht $^3/_4$ %. Die Weinsäure dient dazu, um den grössten Theil der absorbirten Kohlensäure auszutreiben. Statt Salzsäure kann bei allen Basen, ausser der alkalischen Erden und des Bleioxyds, auch 40% Schwefelsäure angewendet werden. Zu solchen kohlensauren Verbindungen jedoch, welche, wie Magnesit, von kalter Säure nicht vollkommen zersetzt werden, ist dieses Verfahren nicht geeignet.

§ 12.

Schwefelsäure-Bestimmung.

Die Bestimmung der Schwefelsäure im freien Zustande und in Salzen kann indirect auf 2 Arten vorgenommen werden. Die eine Methode besteht darin, dass man die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert und mit einer Chlorstrontiumlösung, welche ganz baryt- und kalkfrei sein muss, die Schwefelsäure aus derselben fällt. Man setzt hierbei etwa die Hälfte soviel absoluten Alkohol hinzu, als das Flüssigkeitsvolumen beträgt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Strontian wird abfiltrirt, mit mässig starkem Alkohol ausgewaschen und darauf vom Filter in ein Becherglas gespült. Dann fügt man kohlensaure Kali- (nicht Natron-) Lösung zu demselben im Ueberschuss hinzu und kocht ihn einige Zeit damit. Dadurch wird der schwefelsaure Strontian vollständig in kohlensaures Salz verwandelt, welches man abfiltrirt, auswäscht, in gemessener Normal-Salzsäure auflöst und nach § 6 bestimmt. Auf diese Weise erfährt man die Menge Strontian, welche zur Fällung der Schwefelsäure erforderlich war; wenn man ferner erwägt, dass 1 Aequivalent Strontian = 51,75 einem Aequivalent wasserfreier Schwefelsäure = 40 entspricht, so lässt sich aus der gefundenen Menge Strontian die der Schwefelsäure dadurch ganz einfach berechnen, dass man das Gewicht der ersteren mit $\frac{40}{51{,}75} = 0{,}773$ multiplicirt.

Die zweite Methode der Schwefelsäure-Bestimmung ist eine Restmethode. Sie empfiehlt sich vor der ersteren bei derselben Genauigkeit durch ihre grössere Einfachheit und wird folgendermassen ausgeführt: Man säuert die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit ebenfalls mit Salzsäure an und setzt darauf unter Erwärmen bis zum Sieden eine gemessene Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt, welche mehr als hinreicht, alle Schwefelsäure zu fällen, hinzu; filtrirt den gefällten schwefelsauren Baryt heiss ab, wäscht ihn gehörig aus und bestimmt im Filtrat die Menge des Chlorbaryums nach § 8.

Zieht man dieselbe von der Gesammtmenge des Salzes, welches man anwendet, ab, so erfährt man hieraus diejenige Quantität Chlorbaryum, welche erforderlich war, alle Schwefelsäure zu fällen; und da jedes Aequivalent Chlorbaryum = 104 einem Aequivalent Schwefelsäure = 40 entspricht, so hat man dieselbe nur mit $\frac{40}{104} = 0{,}3847$ zu multipliciren, um die Menge der Schwefelsäure (SO^3) zu finden. Dass freie Schwefelsäure direct mit Ammon titrirt werden kann, wurde bereits erwähnt.

§ 13.

Bestimmung der Essigsäure.

Da sich die freie Essigsäure durch $^1/_2$-Normal-Ammon sehr gut titriren lässt und die Flüchtigkeit dieser Säure sehr gut benutzt werden kann, um sie zu isoliren, so kann bei Bestimmung der essigsauren Salze folgender von Fresenius erprobter Weg mit Vortheil eingeschlagen werden.

Man hat zunächst darauf zu sehen, dass die Lösung ausser Essigsäure nur minder oder ganz unflüchtige unorganische oder organische Säureu enthalte. Hat man dies erreicht, so destillirt man durch Kochen mit Phosphorsäure, welche nur die Essigsäure, nicht aber Salpeter- oder Salzsäure verflüchtigt, die erstere in einer Retorte ab und bestimmt sie im Destillat alkalimetrisch. Sollten kleine Mengen von Salzsäure mit übergegangen sein, so hat man nur nöthig, in einem aliquoten Theile des Destillats den Chlorgehalt nach dem später beschriebenen kurzen Titrirverfahren zu ermitteln und von der Gesammtacidität in Abzug zu bringen. Das Verfahren ist ganz genau, nur muss man zu heftiges Kochen vermeiden und auch die Vorlage gehörig kühl halten. Am besten ist es, sich hierbei des bekannten Kühlers mit fliessendem Wasser zu bedienen, dessen Rohr man einerseits mit der Retorte oder einem langhalsigen Kolben fest verbindet und an dessen anderes Rohrende man einen Glaskolben, welcher das Destillat aufnimmt, frei einmünden lässt.

Einige Worte über die Beseitigung der gewöhnlichsten flüchtigen Säuren mögen hier eine Stelle finden.

Von den unorganischen Säuren sind Schwefelwasserstoff, schweflige und unterschwefliche Säure durch Zusatz von übermangansaurem oder chromsaurem Kali zu beseitigen. Freies Chlor, Brom, Iod, unterchlorige Säure können durch Zusatz von Zinnchlorür unschädlich gemacht werden, nur ist dann erforderlich, erst mit kohlensaurem Kali zu übersättigen und das Filtrat zu benutzen. Blausäure kann durch Zusatz von Eisenvitriol, Uebersättigen mit Kali, Ansäuern und Filtriren abgeschieden werden. Ferrocyanide sind unschädlich, ebenso auch Borsäure und Kohlensäure.

Dagegen sind viele Metalloxyde bei der Destillation darum unbequem, weil sie mit Phosphorsäure in essigsaurer Lösung Niederschläge bilden. Dahin gehören namentlich Eisenoxyd, Thonerde, Uranoxyd, Bleioxyd und Zinnoxyd. Alle diese Körper können indess durch Uebersättigen mit kohlensaurem Kali ganz oder wenigstens so vollständig entfernt werden, dass ihre Gegenwart nicht mehr lästig wird. Endlich ist die Anwesenheit von Sauerstoffsalzen des Ammons (nicht die des Salmiaks) mehr oder

weniger einflussreich auf die Genauigkeit der Resultate. Setzt man aber in solchen Fällen eine Lösung von Chlorkalcium in solcher Menge zu, dass sie hinreichend, alle an Ammon gebundenen Sauerstoffsäuren auf den Kalk zu übertragen, so wird diese Fehlerquelle beseitigt.

Von den flüchtigen organischen Säuren kann Ameisensäure durch übermangansaures Kali zerstört, Benzoë- und Bernsteinsäure aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung durch Eisenchlorid abgeschieden werden.

Man ersieht, dass das Verfahren in den meisten Fällen Anwendung finden kann; nur wenn flüchtige, nicht durch Oxydationsmittel leicht zersetzhare oder abscheidbare Säuren vorliegen, wird dessen Verwendung in Frage gestellt. Da indess die meisten organischen Säuren durch Baryt oder Bleisalze in wässeriger oder alkoholischer Lösung fällbar, die essigsauren Salze aber alle in Wasser und zumeist auch in Alkohol löslich sind, so gehören solche erschwerende Umstände zu den Seltenheiten.

§ 14.

Allgemeine Bestimmungsmethode gebundener Säuren.

Zwei Reagentien sind es, welche uns in den Stand setzen, alle acidimetrisch-bestimmbaren Säuren, wenn diese an andere Oxyde als die Alkalien gebnnden sind, quantitativ zu ermitteln.

Das eine Reagens ist der Schwefelwasserstoff, mit Hilfe dessen man, wie bekannt, aus einer ziemlich bedeutenden Anzahl von sauren Metallsalzlösungen das Metall als Schwefelverbindung abscheiden und im Filtrat nach Wegkochung des noch darin enthalteneu Schwefelwasserstoffgases die Säure direct mit $^1/_2$-Normal-Ammon titriren kann.*)

Wollte man also beispielsweise die Menge der in einer Kupfervitriollösung enthaltenen Schwefelsäure ermitteln, so fällt man aus derselben durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas alles Kupfer als Sulfid aus, filtrirt, kocht aus dem Filtrat alles noch darin enthaltene Schwefelwasserstoffgas weg und titrirt dann direct dessen Schwefelsäure mit $^1/_2$Normal-Ammon. Ebenso lassen sich in Quecksilber-, Blei-, Zinn-, Cadmium-, Wismuth-, Antimon- und Silberverbindungen der starken Mineral-

*) Soll in dieser Weise Salpetersäure bestimmt werden, so ist vorher die Flüssigkeit mit Seignettesalz ($NaO\overline{T}$ $KO\overline{T}$) zu übersättigen, weil freie Salpetersäure in der Hitze von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Man bestimmt also eigentlich Weinsäure, die aber der Salpetersäure aequivalent ist.

säuren die letzteren ermitteln; oder auch in gemischten Salzen dieser Metalle, nach deren Ausfällung durch Schwefelwasserstoff, einen allgemeinen Ueberblick der Säuremenge, welche in solchen Lösungen enthalten ist, gewinnen, was unter Umständen von Wichtigkeit sein kann.

Dieses Verfahren verliert aber sofort seine Brauchbarkeit, wenn in den erwähnten Lösungen noch andere, nicht durch Schwefelwasserstoff fällbare, aber sauer reagirende Salze vorhanden sind. Enthält also eine Kupfervitriollösung gleichzeitig Eisen, so ist die vorher beschriebene acidimetrische Schwefelsäurebestimmung zu verwerfen, weil ja das gelöst bleibende Eisensalz ebenfalls sauer reagirt und somit keine genaue Bestimmung der an Kupfer gebundenen Säure auf diese Weise möglich ist.

Dasselbe gilt ausser von Eisen auch von allen übrigen, durch Schwefelammonium fällbaren Metalloxyden, wie Nickel, Cobalt, Zink, Mangan und Uran. Endlich verhindern auch die sämmtlich sauer reagirenden Verbindungen der Erden mit den Mineralsäuren ebenfalls die Anwendung des beschriebenen Verfahrens.

Von weit grösserer Brauchbarkeit als der Schwefelwasserstoff ist das kohlensaure Kali für die Bestimmung gebundener Säuren; weil nicht blos die alkalischen und eigentlichen Erden, sondern auch die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen dadurch vollständig abgeschieden werden können, indem sie gleichzeitig ihren ganzen Säuregehalt an das Kali abgeben.

Man kann daher sagen, dass mit kohlensaurem Kali der Säuregehalt aller mineralsauren Salze, mit Ausnahme von Zinn, Quecksilber, Antimon und den übrigen in Schwefelammon löslichen Metalloxyden, mit mehr oder weniger grosser Genauigkeit festgestellt werden kann.

Das hierbei in Anwendung kommende Verfahren ist sehr einfach. Man bringt eine gemessene Menge Normal-Pottaschenlösung, die mehr als doppelt so viel Pottasche enthalten muss als die Zersetzung erfordert, in einem Becherglase zum Sieden, giesst hierauf die betreffende Salzlösung langsam und unter Umrühren hinzu, kocht noch einige Zeit und giesst das Ganze in ein Messgefäss, welches man mit destillirtem Wasser, womit auch das Becherglas nachgespült wird, bis zur Marke (200 oder 300 CC.) füllt. Man schüttelt gut um und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein anderes Messgefäss einen nicht zu kleinen aliquoten Theil ($^1/_3$—$^3/_4$) vom Ganzen ab. Dieses Filtrat, welches nun ausser kohlensaurem Kali noch das durch die Zersetzung entstandene neutrale Kalisalz enthält, wird auf seinen Gehalt an Pottasche geprüft, letzterer dann für die ganze gemessene Menge berechnet und von der angewandten Pottaschemenge abgezogen. Der Rest

gibt dann die Pottaschemenge, welche der gebundenen Säure entspricht.

Auf diese Weise lassen sich auch einige Säuren in schwer- oder unlöslichen Verbindungen bestimmen. So kann Gips oder ein gipshaltiger Mergel durch Kochen mit kohlensaurem Kali sehr leicht auf seinen Schwefelsäuregehalt geprüft werden. Auch das so unlösliche oxalsaure Bleioxyd gibt bei 5—10 Minuten langem Kochen mit Pottaschelösung alle Kleesäure an das Kali ab, wodurch letztere dann im Filtrat ebenfalls alkalimetrisch gefunden werden kann.

Einige Körper, namentlich Thonerde, Eisenoxyd und Zinkoxyd halten gern etwas kohlensaures Kali im Niederschlag zurück. Die Menge desselben wird indess für die Analysen sehr bedeutungslos, wenn man nach der Zersetzung erst etwas absetzen lässt, dann das Klare in das Messgefäss decanthirt, hierauf den Niederschlag mit destillirtem Wasser, dem man zweckmässig etwas schwefelsaures Kali zusetzen kann, nochmals aufkocht und dann das Ganze in das Messgefäss zu dem ersten Filtrat hinzufügt.

Ueberhaupt aber muss dafür Sorge getragen werden, dass die Flüssigkeit im Messgefässe mindestens 200mal mehr als der wasserfrei gedachte Niederschlag wiegt.

Die Gegenwart der Alkalien ist natürlich bei diesem Verfahren ganz ohne Einfluss. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen muss die Fällung mit gemessener Pottasche bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, damit sich kein kohlensaures Ammon verflüchtige.

In solchen Fällen hat es sich nach meinen Beobachtungen als zweckmässig herausgestellt, den Niederschlag erst 1—2 Stunden mit der Pottaschelösung in verschlossenem Gefässe stehen zu lassen, alsdann erst in das Messgefäss das Klare, und hierauf den mit schwefelsaurer Kalilösung digerirten Niederschlag zu spülen. Diese Art der Manipulation ist namentlich für Eisenoxyd und Thonerdesalze unbedingt erforderlich. Auch muss soviel kohlensaures Kali in Anwendung gebracht werden, dass dadurch auch alles oder doch der grössere Theil der Ammonsalze in die Kohlensäureverbindung übergeht.

Wendet man indess eine durch Kautschuk- oder Glasstöpsel dicht verschlossene Flasche an, so kann die Zersetzung wesentlich dadurch beschleunigt werden, wenn man das Ganze in siedendem Wasser $^1/_4$ Stunde erhitzt, dann gut erkalten lässt und mit den genannten Cautelen in das Messgefäss bringt.

Sind solche Metallsalze zugegen, deren Oxyde in Ammonsalzen mehr oder weniger leicht löslich sind, so ist das Verfahren nur bei Abwesenheit des Ammons ausführbar. Auch bei der Anwendung auf Magnesiasalze ist dies zu berücksichtigen; überhaupt

ist es für diese Base nicht besonders empfehlenswerth, da kohlensaure Magnesia begierig kohlensaure Alkalien zurückhält und überdiess im Wasser nicht unlöslich ist.

Dieses acidimetrische Verfahren zeichnet sich namentlich bei Gegenwart von Metalloxyden durch raschere Ausführbarkeit zur Bestimmung von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure vor anderen Methoden aus und kann auch häufig als Controlle von Analysen, in denen diese Säuren auf andere Weise bestimmt wurden, dienen; auch lassen sich sonst schwieriger zu bestimmende Säuren dadurch indirect ermitteln, wie dies noch folgender Fall erläutern wird.

Man habe in einem käuflichen Eisenchlorid qualitativ Salpetersäure nachgewiesen und beabsichtige, dieselbe auch quantitativ zu bestimmen; folgender Weg führt dann sehr rasch und sicher zum Ziele.

Das Chlorid wird mit gemessenem kohlensaurem Kali zersetzt. Hierauf werden zwei gleiche aliquote Theile des Filtrats folgendermassen geprüft. Die eine Portion wird mit chromsaurem Kali und essigsaurem Kalk versetzt und, wie später beschrieben, auf seinen Chlor-, resp. Salzsäuregehalt geprüft. Die zweite Portion wird mit Lakmus gefärbt, mit gemessener Salzsäure übersättigt und nach dem Austreiben der Kohlensäure mit $^1/_2$-Normal-Ammon zurücktitrirt. Nimmt man die so gefundene Säuremenge als Salzsäure an und zieht davon die direct ermittelte ab, so bleibt als Rest eine Salzsäuremenge, welche der in der Portion enthaltenen Salpetersäure aequivalent ist. Man hat also jenen Rest nur mit $\frac{54}{36{,}5}$ zu multipliciren, um den Salpetersäuregehalt zu erfahren.

Man ersieht, dass sich in diesem Falle die Salpetersäure kaum einfacher und eben so genau bestimmen lässt, und selbst wenn das Chlorid noch Schwefelsäure enthalten hätte, so würde man nach Ausfällung derselben mit Chlorbaryum zwar keine richtige Salzsäure-, wohl aber eine ganz genaue Salpetersäure-Bestimmung erhalten.

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductions-Analysen.

Die Methoden der Oxydations- und Reductions-Analysen beruhen sämmtlich darauf, dass der zu untersuchende Körper durch eine Probeflüssigkeit oxydirt oder reducirt und aus der dazu exforderlichen Menge der letzteren die Quantität des Körpers berechnet wird. Selbstverständlich dürfen bei Anwendung dieser Verfahren ausser der zu untersuchenden Substanz nicht noch andere oxydirend oder reducirend wirkende Körper in Lösung sein.

Als oxydirende Probeflüssigkeit wendet man hauptsächlich übermangansaures Kali (Chamäleon) und eine Lösung von Iod in Iodkalium (Iodlösung) an. Darnach zerfallen die Methoden der Reductions- und Oxydations-Analysen in zwei Hauptabschnitte: in die Oxydimetrie und die Iodometrie. Der Unterschied beider Methoden liegt hauptsächlich darin, dass man durch die Oxydimetrie die Menge des durch Chamäleon an den zu untersuchenden Körper abgegebenen Sauerstoffs, durch die Iodometrie die Menge des durch den Körper gebundenen oder frei gemachten Iods ermittelt, und danach indirect die Quantität der zu prüfenden Substanz durch Rechnung findet.

A. Oxydimetrie.

§ 15.

Darstellung und Normirung der Chamäleonflüssigkeit.

Seitdem das übermangansaure Kali in grossen Massen namentlich in England fabricirt wird, und das reine krystallisirte

Salz sehr leicht käuflich zu erlangen ist, ist die Darstellung einer haltbaren und reinen Chamäleon-Probeflüssigkeit wesentlich erleichtert worden.

Man hat nur nöthig, die Krystalle in ihrem hundertfachen Gewichte destillirten Wassers in einem Standgefässe aufzulösen und für den Fall, dass sich in 24 oder 48 Stunden ein erheblicher Absatz gebildet haben sollte, die klare Flüssigkeit von letzterem abzugiessen und für die Normirung zu verwenden. In der Regel entsteht jedoch hierbei gar kein oder ein so unerheblicher Bodensatz, dass man unbedenklich das Ganze für die Gewinnung der Probe-Chamäleonflüssigkeit verbrauchen kann.

Man beachte, dass die Krystalle in Glasgefässen und vor Licht geschützt aufbewahrt werden müssen, wenn sie keine Zersetzung erleiden sollen.

Die Normirung geschieht, wie gleich beschrieben werden wird, am sichersten durch eine frisch bereitete Lösung von blankem Eisendrath in verdünnter Schwefelsäure. Es sind zwar auch viele andere Körper, namentlich Eisensalze wie Ferrocyankalium, schwefelsaures Eisenoxydulammon, oxalsaures Eisenoxydul und reine krystallisirte Oxalsäure, hierzu empfohlen worden; jedoch bietet keiner dieser Körper die Bedingung völliger Reinheit, oder was die Eisensalze betrifft, das absolute Freisein von Oxyd. Dagegen hat eine Oxalsäurelösung den Vortheil der Unveränderlichkeit und Bequemlichkeit zur Anwendung bei der Controlle. Ich würde sie aber dennoch nur dann zur Normirung des Chamäleons empfehlen, wenn ihre Krystalle ohne Rückstand auf Platinblech verflüchtigt worden und eine damit dargestellte Lösung in destillirtem Wasser erst mit $^1/_2$-Normal-Ammon genau auf den Säuregehalt geprüft worden war.

Bei der Normirung des Chamäleons durch Auflösung von gewogenem blanken Eisendrath in verdünnter Schwefelsäure hat man zu beachten, dass sich immer kleine Mengen von Oxyd dabei bilden, was möglicher Weise davon herrühren kann, dass auch die reine Säure nicht absolut frei von oxydirend wirkenden Stickoxyden ist. Das für diesen Zweck vorgeschlagene Einleiten von Kohlensäure (um die Luft abzuhalten) ist daher kein sicheres Schutzmittel, denn fast immer wird Rhodankalium so bereitete Eisenlösungen röthen.*) Dagegen ist es viel besser, die Eisen-

*) Bei der Anwendung des Rhodankaliums als Reagens auf Eisenoxyd verdient beachtet zu werden, dass feste organische Säuren die Reaction ganz verhindern können. Ferner gibt fast jedes Rhodankalium beim Ansäuern mit reiner Schwefel- oder Salzsäure eine Röthung, welche auf Zusatz einiger Zinkkörnchen verschwindet. Erst die so behandelte Lösung ist zur Prüfung auf Eisenoxyd geeignet, während sie ohne diese Behandlung zu Täuschungen Veranlassung gibt.

lösung in einem schiefstehenden Reagensglase zu bereiten und, sobald völlige Auflösung erfolgt ist, durch Zufügung einiger Zinkgranalien alles etwa gebildete Oxyd zu reduciren. Setzt man gleichzeitig während der Reduction einen mit enger Glasröhre versehenen Stopfen auf das Reagensglas, so ist man ganz sicher, nicht eine Spur Oxyd in Lösung zu behalten. Grössere Gefässe sind hierzu bei weitem nicht so geeignet, als Reagensgläser von etwa 15 Cmr. Länge und 1—$1^1/_2$ Cmr. Weite; weil erstere den Luftzutritt leichter gestatten und das Abgiessen erschweren.

Nach erfolgter Reduction, welche in der Regel in 1—2 Minuten vollendet ist, und sobald die Gasentwickelung sehr nachgelassen hat, füllt man das Reagensglas fast ganz voll mit destillirtem Wasser, lässt kurze Zeit stehen und giesst vom Zink die Flüssigkeit ab. In gleicher Weise decanthirt man noch zweimal und kehrt vor dem letzten Uebergiessen das mit dem Finger verschlossene Glas um, damit die darin enthaltene Flüssigkeit gut durcheinander gemischt wird.

Auf diese Weise gelingt es leicht, alle Flüssigkeit ohne Zinktheile in den für die Titrirung bestimmten Kochkolben zu bringen. Sollten aber auch wenige Zinkkörnchen mitgezogen sein, so sind diese ohne Nachtheil; weil in nicht sehr saurer und stark verdünnter Lösung das Zink weder auf Eisenoxyd noch Chamäleon eine bei der Titrirung erkennbare Zersetzung hervorbringt, was daraus hervorgeht, dass die einmal erlangte Teinte, auch wenn sie noch so schwach ist, beim Umschütteln ebenso langsam, als wenn kein Zink vorhanden wäre und unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat verschwindet.

Zur Titerstellung des Chamäleons in der besprochenen Weise ist es am besten, 100 Mgr. Eisendrath, den man mit Glaspapier und hierauf mit einem Stückchen weichen Leder blank geputzt hat, abzuwiegen und im Reagensglase in etwa 5 CC. einer zweifach verdünnten englischen Schwefelsäure zu lösen. Man kann hierbei Wärme anwenden, achte aber darauf, dass nicht Draththeilchen sich oberhalb der Flüssigkeit an die Wände legen, was beim Kochen leicht eintritt. Auch die Reduction mittels Zinks kann in der Wärme vorgenommen werden.

Vor dem Titriren mit Chamäleon können der auf mindestens 60 CC. verdünnten Lösung noch zwei oder drei Tropfen Säure zugesetzt werden. Das Chamäleon kommt stets in Ausgussbüretten, und wird bis zur Rosafärbung der Flüssigkeit zugesetzt.

Indem man so probirt, wie viel CC. Chamäleon 100 Mgr. Eisen entsprechen, kann jenes danach beliebig eingestellt werden.

Man hat dann aber nöthig, nochmals zu prüfen. Ist daher der Titer nicht höher als 10 Mgr. Eisen pro CC., so wird bei nicht zu häufiger Anwendung des Chamäleons die kleine Rech-

nung jedesmal auszuführen bequemer sein, als eine Titerstellung auf ganze Zahlen.

Ueberdiess wird ja das Chamäleon nicht blos zur Eisenbestimmung angewandt, sondern auch für Körper, welche ganz andere Zersetzungsproducte damit liefern, wie z. B. die Oxalsäure. Will man also eine bequeme und wirklich praktische Chamäleon-Probeflüssigkeit besitzen, so ist es am besten, ihren Titer nicht nach irgend welchen ganzen Zahlen, sondern nach Atomgewichten einzustellen.

Normirt man daher eine Chamäleonflüssigkeit so, dass jeder CC. davon 5,6 Mgr. metallischem Eisen entspricht, so werden dadurch alle Berechnungen für Oxalsäure, Chromsäure etc. darum wensentlich vereinfacht, weil der CC. nicht blos $^1/_{10}$ (Doppel-) Atom Eisen, sondern auch $^1/_{10}$ Atom Oxalsäure, Kalk, Braunstein, aber $^1/_{20}$ Atom unterchloriger Säure und $^1/_{30}$ Atom Chromsäure, immerhin also einem bequemen Bruchtheil des Atomgewichts des zu bestimmenden Körpers entspricht.

Die in beschriebener Weise dargestellte Chamäleonflüssigkeit ist bei Aufbewahrung an dunklem Orte oft mehrere Monate titerbeständig.

§ 16.

Eisen-Bestimmung.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul-Verbindungen löst man dieselben im Wasser, oder falls sie darin nicht löslich sind, in verdünnter Schwefelsäure auf. Alsdann bestimmt man mittelst Chamäleon-Titrirung die Menge des Eisenoxyduls, welche in der Flüssigkeit enthalten ist, indem man so lange die Probeflüssigkeit zu der verdünnten, angesäuerten, kalten Eisenlösung zusetzt, bis die Rosafärbung eintritt. Angenommen, man habe 25,4 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 10 CC. 0,1 Grm. metallischem Eisen entsprechen, zur Titrirung verbraucht, so würden diese $\frac{25{,}4.0{,}1}{10} = 0{,}254$ Grm. metallisches Eisen anzeigen, und da immer 28 Gewichtstheile metallisches Eisen 36 Gewichtstheile Eisenoxydul geben, so entsprechen die gefundenen 0,254 Grm. metallisches Eisen $\frac{36}{28}$ oder $\frac{9}{7}$. $0{,}254 = 0{,}326$ Grm. Eisenoxydul. Man hat also nur nöthig, die gefundene Menge metallisches Eisen mit $\frac{9}{7}$ zu multipliciren, um die entsprechende des Oxyduls zu ermitteln.

Soll ein Eisenoxydsalz auf seinen Eisengehalt geprüft

werden, so ist dasselbe nach Beendigung der Vorarbeiten erst in Oxydulsalz überzuführen, indem man reine, verdünnte Schwefelsäure zur Lösung hinzufügt und eine beliebige, mindestens vierfache Gewichtsmenge eisenfreien fein granulirten Zinks in das mit einer Glasplatte verdeckte Gefäss bringt. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Lösung mit einem Tropfen Rhodankaliumlösung zusammen. Sobald hierbei nur eine sehr schwache hellrothe Färbung eintritt und die zu reducirende Flüssigkeit rein weiss erscheint, wird sie von dem noch ungelösten Zink in einen Kolben abgegossen, letzterer in der Flasche mit destillirtem Wasser ausgewaschen und das Spülwasser zur Eisenflüssigkeit hinzugefügt. Darauf wird die Lösung stark verdünnt und mit Chamäleon auf ihren Eisengehalt geprüft.

Hätte man dazu wieder 25,4 CC. der vorigen Chamäleonlösung verbraucht, so würden diese 0,254 Grm. metallisches Eisen anzeigen; da aber 56 Gewichtstheile Eisen 80 Gewichtstheilen Eisenoxyd entsprechen, so hat man nur nöthig, die gefundene Menge metallischen Eisens mit $\frac{80}{56}$ oder $\frac{10}{7}$ zu multipliciren, um die des Oxyds zu erfahren. Für diesen Fall betrüge letztere demnach $0{,}254 \cdot \frac{10}{7} = 0{,}362$ Grm.

Um im Allgemeinen die Menge Eisen, welche in irgend einem Salze als Oxyd und als Oxydul enthalten ist, zu ermitteln, bestimmt man erst die Menge des in der Lösung enthaltenen Eisenoxyduls, wie vorher angegeben, darauf reducirt man die ganze untersuchte Eisenlösung mittelst Zink zu Oxydul und bestimmt dieses wiederum. Zieht man von dieser die vorher gefundene Menge Eisenoxydul ab, so erhält man als Rest die Menge des in Oxydul verwandelten Eisenoxyds der ursprünglichen Lösung.

Ein Beispiel mag zur Erläuterung des Gesagten dienen. Man habe in einer Eisensalzlösung durch Chamäleontitrirung 0,56 Grm. Eisen gefunden, welches als Oxydul in der Flüssigkeit enthalten war; darauf habe man die ganze Lösung durch Zink reducirt und nun bei der neuen Titrirung 0,84 Grm. metallisches Eisen gefunden, so ist diese Eisenmenge der Gesammteisengehalt der Lösung. Zieht man nun die zuerst gefundene Quantität metallischen Eisens gleich 0,56 Grm. von der Gesammtmenge desselben 0,84 Grm. ab, so erhält man als Rest 0,28 Grm. metallisches Eisen, welche Menge, da man sie in der ersten Titrirung nicht ermitteln konnte, als Oxyd in der Lösung vorhanden war. Berechnet man die gefundenen Quantitäten metallischen Eisens auf die entsprechenden von Oxydul oder Oxyd, so ergibt diese Rech-

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

nung, dass die zu untersuchende Eisenlösung $\frac{10}{7} . 0{,}28 = 0{,}40$ Grm. Eisenoxyd und $0.56 . \frac{9}{7} = 0{,}71$ Grm. Eisenoxydul enthielt.

Es ist selbstverständlich, dass man ebenso die in einer Eisenlösung enthaltenen Mengen Eisenchlorür und Eisenchlorid bestimmen kann. Man hat dann nur die gefundenen Quantitäten metallischen Eisens beziehungsweise mit dem Factor

$$\frac{28 + 35{,}46}{28} = 2{,}266$$

um die Menge des Chlorürs, und mit

$$\frac{56 + 106{,}38}{56} = 2{,}898$$

zu multipliciren, um die des Chlorids zu berechnen.

Nach den Untersuchungen von Lenssen und Löwenthal geht jedoch die Zersetzung von Eisenoxydul-Salzen in salzsaurer Lösung durch Chamäleon nur unter gewissen Concentrationsverhältnissen nach der Formel:

$$Mn^2O^7 + 10FeCl + 7HCl = 2MnCl + 5(Fe^2Cl^3) + 7HO$$

vor sich. Ist die Lösung zu concentrirt, d. h. enthält sie im CC. mehr als 1 Mgr. Eisen, so tritt durch Freiwerden von Chlor eine Nebenreaction ein, welche die Resultate unrichtig macht. Um diesem Fehler zu begegnen, räth Fresenius, die eisenoxydul- und salzsäurehaltige Flüssigkeit auf $^1/_4$ Liter zu verdünnen, dann 50 CC. der Lösung zu einer grösseren Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers hinzuzufügen und diese Flüssigkeit mit Chamäleon zu titriren; darauf nochmals 50 CC. Eisenlösung hinzu zu giessen, diese neuerdings zu titriren und dasselbe noch ein drittes und viertes Mal auszuführen. Sobald zwei derartige Titrirungen übereinstimmende Zahlen geben, wird danach die Eisenmenge berechnet.

§ 17.

Oxalsäure-Bestimmung.

Die Oxalsäure und ihre Salze lassen sich mittelst Chamäleon-Titrirung leicht durch eine kleine Rechnung bestimmen. Es bedürfen 2 Aequivalente FeO eben so viel Sauerstoff, um in Oxyd, als 1 Aequivalent Oxalsäure (C^2O^3), um in Kohlensäure überzugehen. Es entsprechen also je 2 Aequivalente metallisches Eisen einem Aequivalent Oxalsäure; oder 56 Gewichtstheile Fe, 36 Gewichtstheilen C^2O^3; oder der Factor, mit welchem man die Menge metallischen Eisens, welche die zur Oxydation der Oxalsäure ver-

brauchte Menge Chamäleon angibt, zu multipliciren hat, um die in der Lösung enthaltene Oxalsäure zu bestimmen, beträgt

$$\frac{36}{56} \text{ oder } \frac{9}{14} = 0{,}642.$$

Hätte man also 10 CC. einer Chamäleonlösung, welche in dieser Menge 0,1 Grm. metallisches Eisen anzeigt, zur Oxydation einer Oxalsäurelösung verbraucht, so würde die Quantität derselben $0{,}1 . 0{,}642 = 0{,}0642$ Grm. C^2O^3 betragen.

Will man die Menge der krystallisirten Oxalsäure ($C^2O^3 3HO$) berechnen, welche durch Chamäleon ermittelt wird, so hat man die Menge metallischen Eisens, welche den zur Oxalsäure-Titrirung verbrauchten CC. Chamäleon entspricht, mit

$$\frac{63}{56} = \frac{9}{8} = 1{,}125$$

zu multipliciren, um die von $C^2O^3 3HO$ zu erfahren. Bei der Ausführung der Oxalsäurebestimmung säure man die Flüssigkeit mit Salz- oder Schwefelsäure an und erwärme sie gelind bis auf 40° C.

Ich habe im vorigen Paragraph erwähnt, dass bei Gegenwart von Salzsäure, wenn die Flüssigkeit so verdünnt ist, dass sie pro CC. höchstens 1 Mgr. Eisen enthält, gewisse Cautelen für die Eisenbestimmung zu beachten sind. Dagegen haben mir eigene Versuche gezeigt, dass es bei der Oxalsäurebestimmung ohne Einfluss auf die Resultate ist, ob Salzsäure oder Schwefelsäure zum Ansäuern angewandt wird.

Es scheint demnach, dass die Schwankungen bei der Titrirung von Eisenchlorür darauf beruhen, dass dasselbe nicht direct, sondern indirect unter Chlorbildung von der Uebermangansäure oxydirt wird, während Oxalsäure einfach daraus Sauerstoff aufnimmt und in Kohlensäure übergeht, ohne dass hierbei die Salzsäure (die überhaupt nur schwierig, und in verdünnter Lösung gar nicht von Uebermangansäure zersetzt wird) in die chemische Action mit eingreift.

Es ist dies darum von Wichtigkeit, weil die unlöslichen oxalsauren Salze sich besser und unter totaler Auflösung durch Salzsäure als durch Schwefelsäure zersetzen lassen, somit also deren Bestimmung durch Chamäleon auch in salzsaurer Lösung ohne Weiteres vorgenommen werden kann.

§ 18.

Kalk-Bestimmung.

Die löslichen Kalksalze lassen sich ganz ähnlich, wie die Oxalsäure bestimmen. Man fällt aus der essigsauren oder am-

moniakalisch gemachten Lösung mittelst oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss unter gelindem Erwärmen allen Kalk als $CaOC^2O^3$ heraus; filtrirt, wäscht den Niederschlag gut mit heissem destillirten Wasser aus und löst ihn darauf in verdünnter Salzsäure. In dieser Lösung bestimmt man die Menge der Oxalsäure, wie vorher angegeben, und berechnet daraus die Menge des Kalkes, indem man das Gewicht der ersteren mit 0,744 multiplicirt.

§ 19.

Kupfer-Bestimmung.

Man versetzt die kupferhaltige Lösung mit Weinsäure und fügt Aetzkali oder Natron im Ueberschuss hinzu. Es muss hierbei eine tiefblaue klare Lösung entstehen; schlägt sich dabei grünes Kupferoxydhydrat nieder, so fehlte es an Weinsäure.

Zu dieser Flüssigkeit wird eine nicht zu geringe Menge einer Lösung von Traubenzucker hinzugefügt und dann zum Sieden erhitzt. Sobald der anfangs gelbrothe Niederschlag rein roth geworden ist, und die darüberstehende Lösung braun erscheint, wird der Niederschlag von Kupferoxydul etwas absetzen gelassen und dann abfiltrirt. Man wäscht dann den Niederschlag auf dem Filter so lange mit heissem destillirten Wasser aus, bis das Filtrat ganz wasserhell erscheint.

Dann bringt man ihn nebst Filter in eine chlor- und salpetersäurefreie Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (durch Auflösen von gefälltem Eisenoxyd in Schwefelsäure dargestellt) und erwärmt.

Indem sich dadurch das Kupferoxydul löst, geht folgende Zersetzung vor sich:

$$Cu^2O + Fe^2O^3 3SO^3 + SO^3 = 2(CuOSO^3) + 2(FeOSO^3)$$

Es werden mithin durch je 2 Aequivalente Cu = 63,4, 2 Aequivalente Eisenoxydul gebildet. Bestimmt man daher durch Chamäleon die Menge des in der Flüssigkeit entstandenen Eisenoxyduls, so lässt sich daraus die entsprechende des Kupfers berechnen.

Ausser der Reduction mit Traubenzucker in alkalischer Lösung gibt es noch andere Wege, das Kupfer als Oxydul abzuscheiden, welche namentlich in saurer Lösung und bei Gegenwart anderer Metalle von besonderem Vortheil für eine rasche Kupferbestimmung sind.

Man kann, wie später noch genauer gezeigt werden wird, das Kupfer aus salzsaurer Lösung durch Zusatz von Zinnchlorür und

Iodkalium, als ganz unlösliches Kupferiodür abscheiden. Dieses kann nun entweder durch Kochen mit Aetzkali in Oxydul übergeführt, oder direct in schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst, das freie Iod weggekocht und dann als Eisenoxydul, welches nach der Gleichung

$$Cu^2I + 2(Fe^2O^3 3SO^3) = 2CuOSO^3 + 4FeOSO^3 + I$$

entsteht, durch Chamäleon bestimmen. Da bei diesem Verfahren eine vollständige Fällung des Kupfers, sowie eine Scheidung von vielen Metallen und eine sehr gute Titrirung erreicht wird, so ist es einer grossen Anwendbarkeit fähig. Unter dem Abschnitt Iodometrie wird davon ausführlicher die Rede sein.

Ebenso kann auch Kupfer aus salzsaurer Lösung, welcher man viel schweflige Säure oder schwefligsaures Natron als Reductionsmittel zusetzt, durch Rhodankalium vollständig als Kupferrhodanür abgeschieden und so auch von einer grossen Zahl anderer Metalle getrennt werden. Kocht man darauf den Niederschlag von Knpferrhodanür mit Aetzkali, filtrirt und wäscht ihn so lange aus, bis das Durchlaufende, angesäuerte Eisenchloridlösung nicht mehr röthet, so besteht der Rückstand auf dem Filter nur noch aus Kupferoxydul, welches in schwefelsaurem Eisenoxyd gelöst und, wie beschrieben, als Eisenoxydul bestimmt wird.

Die zu den Kupfer- und einigen anderen oxydimetrischen Bestimmungen erforderliche schwefelsaure Eisenoxydlösung wird am einfachsten durch Uebergiessen von reinem, zerriebenen Eisenvitriol mit einer zur Oxydation genügenden Menge Salpetersäure und Verdampfen zur Trockne unter Zusatz von Schwefelsäure dargestellt. Es muss so lange verdampft werden, bis der Schwefelsäureüberschuss zum grossen Theile verraucht und sicher alle Salpetersäure verjagt ist. Uebrigens kann das so dargestellte Salz in trockner Form käuflich bezogen werden, so dass man nur nöthig hat, es mit etwas starker Schwefelsäure zu befeuchten und im 30- oder 50fachen Gewichte Wasser aufzulösen, um die erforderliche salpetersäurefreie schwefelsaure Eisenoxydlösung zu erhalten.

§ 20.

Braunstein- und Mangan-Bestimmung.

Die maassanalytische Bestimmung des Braunsteins ist eine indirecte. Man ermittelt nämlich nicht die Menge des darin enthaltenen Mangans, sondern vielmehr die Quantität des auf Eisenoxydulsalze oxydirend wirkenden Sauerstoffes dieser Substanz.

Da es sich jedoch in vielen Fällen, namentlich bei der Prüfung des Braunsteins für technische Zwecke, lediglich darum handelt, sein Oxydationsvermögen zu bestimmen, so ist die hier anzuführende Methode als vollkommen ausreichend zu bezeichnen. Man verfährt dabei folgendermaassen. Eine gewogene, fein zerriebene Menge Braunstein wird in ein Gefäss gebracht, in welches man verdünnte Schwefelsäure und eine grössere, gemessene Quantität schwefelsaure Eisenoxydullösung von bekanntem Eisengehalt gegossen hat und gelinde erwärmt. Dabei geht folgender Process vor sich:

$$MnO^2 + 2(FeOSO^3) + 2SO^3 = MnOSO^3 + Fe^2O^3 3SO^3;$$

es wird also das Eisenoxydul auf Kosten des oxydirend wirkenden Sauerstoffs im Braunstein in Oxyd verwandelt.

Bestimmt man hierauf die Menge des in der Lösung noch enthaltenen Eisenoxyduls durch Chamäleon, so erfährt man durch Abzug desselben von der Gesammtmenge des angewandten Eisenvitriols diejenige Eisenmenge, welche durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure in Oxyd übergeführt wurde, und kann aus derselben die Quantität des im Braunstein oxydirend wirkenden Sauerstoffs berechnen.

Hätte man eine Eisenvitriollösung angewandt, welche 2,78 Grm. metallisches Eisen enthielt, und zu dieser Lösung die gewogene Braunsteinmenge zugesetzt, darauf durch Chamäleontitrirung gefunden, dass noch 0,63 Grm. metallisches Eisen als Oxydulsalz in Lösung sind, so wären 2,78

— 0,63

gleich 2,15 Grm.

metallisches Eisen in Oxyd verwandelt worden. Da nun nach voriger Formel je 2 Aequivalente metallisches Eisen einem Aequivalent oxydirenden Sauerstoffs im Braunstein entsprechen, also 56 Grm. Fe 8 Grm. Sauerstoff bestimmen, so würde die gefundene, höher oxydirte Eisenmenge mit $^1/_7$ zu multipliciren sein, um die des oxydirenden Sauerstoffs zu finden. Für unsern Fall würde demnach dieselbe $2{,}15 . \frac{1}{7} = 0{,}307$ Grm. betragen.

Auf dieselbe Weise können auch Manganoxydulsalze indirect bestimmt werden. Man hat dann nur nöthig, aus denselben in essigsaurer Lösung durch Zusatz von Chlornatron (*eau de Labarraque*) Mangansuperoxyd zu fällen und dieses nach dem Abfiltriren auf die angegebene Weise zu bestimmen. Es entspricht dann jedes Aequivalent oxydirend wirkenden Sauerstoffs in Mangansuperoxyd einem Aequivalent Manganoxydul oder metallischem Mangan.

§ 21.

Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel.

Auf die vollständige Ausfällbarkeit von Kobalt und Nickel als Sesquioxyde, so wie auf das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak habe ich folgende Bestimmungs- und Trennungsmethode beider Metalle basirt.

Die saure Lösung, welche beide Metalle enthält, wird mit Bleichnatron und Aetzkali im Ueberschuss versetzt, hierauf noch etwas Bleichnatron zugefügt, und dann zum Sieden erhitzt. Sobald der Niederschlag vollständig schwarz geworden ist, hört man auf zu kochen, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt. Auf diese Weise werden Kobalt und Nickel so vollständig als Sesquioxyde abgeschieden, dass im Filtrat durch Schwefelammonium keine Spur derselben nachweisbar ist. Diese Abscheidung geht um so besser von Statten, je alkalischer die Lösung ist; man spare daher weder Kali noch Bleichnatron. Bemerkenswerth ist auch, dass ätzende Alkalien weit besser wirken, als kohlensaure. Statt Bleichnatron kann auch sehr gut ein Zusatz von Brom angewandt werden.

Die unter diesen Umständen gefällten Sesquioxyde haben stets die allgemeine Formel R_2O_3; nur wenn die Fällung in Folge von ungenügendem Zusatz von Bleichnatron unvollständig war, und deshalb der Niederschlag nicht braunschwarz ist, können auch die Oxyde (NiO und CoO) mitgefällt worden sein; wenn aber die Flüssigkeit nach der Fällung deutlich nach Chlor riecht und der Niederschlag körnig braunschwarz geworden ist, so hat man dies nicht zu befürchten.

Das Kobaltsesquioxyd hat im Allgemeinen mit dem Nickelsesquioxyd sehr viel Aehnliches; jedoch ist letzteres etwas leichter reducirbar. So lässt sich die Lösung des Kobaltsesquioxyds in Essigsäure zum Sieden erhitzen, ohne bemerkenswerth (bei Lichtabschluss) zersetzt zu werden; wogegen auch die schwächste Säure eine energische Reduction auf Nickelsesquioxyd ausübt. Noch viel auffallender unterscheiden sich aber die beiden Sesquioxyde hinsichtlich ihres Verhaltens zu Aetzammoniak. Das Nickelsesquioxyd wird hiervon schon in der Kälte in einigen Minuten vollständig reducirt, die Kobaltverbindung hingegen kann damit anhaltend gekocht werden, ohne sich zu verändern, so dass im Filtrat keine Spur Kobalt durch Schwefelammonium oder Ferridcyankalium zu finden ist.

Bei der Einwirkung von warmem Ammoniak auf Nickelsesquioxyd entsteht Stickgas und NiO, welches letztere zum Theil sich in dem überschüssigen Ammoniak mit grüner Farbe löst.

Wenn man nun Kobalt- und Nickelsesquioxyd mit verdünnter Ammoniaklösung zum Sieden erhitzt und filtrirt, so enthält der Rückstand alles Kobalt als Co^2O^3, mit mehr oder weniger Nickeloxyd, aber keiner Spur von Ni^2O^3 gemengt. Die Trennung mit Ammoniak ist also durchaus unvollständig, die Reduction des Nickelsesquioxyds aber total. Der erstere Umstand ist für die weitere Bestimmung gleichgiltig; übrigens werde ich zeigen, wie das Princip auch zur factischen Trennung sich benutzen lässt. Die Hauptsache ist, dass der mit Ammoniak behandelte Niederschlag der beiden Sesquioxyde keine Spur Ni^2O^3 mehr enthält. In Folge dessen lässt sich darin das Kobalt mittels gemessenem Eisenvitriol und Rückmessung des Ueberschusses mit Chamäleon genau bestimmen, da $Co^2O^3 2FeO$ in Fe^2O^3 verwandelt.

Fällt man nun in einer zweiten gleichen Portion der sauren Lösung von Kobalt und Nickel beide wiederum als Sesquioxyde, bringt diese, ohne mit Ammoniak zu kochen, in gemessene Eisensalzlösung und titrirt mit Chamäleon, so erfährt man, wie leicht zu begreifen, aus der Differenz auch die Menge des Nickels.

Die in dieser Weise von mir ausgeführten Analysen gaben, wie vorauszusehen war, gut übereinstimmende Zahlen, da die Methode keine Fehlerquellen enthält. Der Schwerpunkt derselben liegt in der vollständigen Fällung und richtigen Behandlung mit Ammoniak. Hierzu wende ich reines (von Empyreuma freies) Ammoniak von 0,960, mit 3 Theilen dest. Wasser verdünnt, zu 30—50 CC. an und erwärme zum Sieden, worauf gleich filtrirt wird. Das Auswaschen sowohl der Sesquioxyde als des mit Ammoniak behandelten Niederschlags geschieht mit heissem Wasser. Die weitere Bestimmung mit Eisenvitriol und Chamäleon erfolgt nach Art der in § 20 beschriebenen Braunsteinuntersuchung. Der Process hat die Gleichung:

$$R^2O^3 + 2(FeOSO^3) + 3SO^3 = 2ROSO^3 + Fe^2O^3 3SO^3.$$

Es versteht sich von selbst, dass man nicht unnöthig viel Eisensalz anwende, so wie auch, dass man die Sesquioxyde, nachdem sie vom Filter gespült, nicht eher mit Schwefelsäure versetze, als bis das Eisensalz zugefügt worden.

Die Methode ist bei Gegenwart vieler anderer Metalloxyde anwendbar, insbesondere bei Anwesenheit von Zink, Eisen, Chrom, Cadmium, Zinn, Aluminium und den Erdalkalien. Die übrigen Metalle geben in alkalischer Lösung mit Bleichnatron entweder höhere Oxyde, oder sind, wie Kupfer, der Oxydation von Kobalt und Nickel mehr oder weniger hinderlich, weshalb diese vorher zu trennen sind. Mangan lässt sich nach der bekannten Methode durch Fällung mit Bleichnatron aus essigsaurer Lösung vorher entfernen und von Nickel, nicht aber von Kobalt trennen. Von letzterem wird es nach § 53 geschieden.

Endlich will ich noch beschreiben, wie sich nach dem Verfahren auch Kobalt und Nickel ganz direct bestimmen lassen.

Man übersättigt mit Aetzkali und fügt zur Lösung der gefällten Oxyde Cyankalium hinzu. Hierauf digerirt man kalt mit Brom, wodurch nur Ni^2O^3 und zwar ganz vollständig und kobaltfrei gefällt wird, welches man, wie beschrieben, mit Eisenvitriol und Chamäleon bestimmt.

Fällt man dann in einer zweiten Portion beide Sesquioxyde (also ohne Zusatz von Cyankalium) und zersetzt das Ni^2O^3 mit Ammoniak, so lässt sich dadurch auch das Kobalt direct bestimmen.

§ 22.

Chlorwasser- und Chlorkalk-Bestimmung.

Bei der Bestimmung des Chlorwassers und Chlorkalkes kommt es in den meisten Fällen darauf an, zu wissen, wie viel oxydirend wirkendes Chlor oder unterchlorige Säure (ClO) in einer bestimmten Quantität der Substanz enthalten ist. Man führt diese Bestimmung ganz analog der Braunstein-Bestimmung aus, nur dass man statt Braunstein das zu untersuchende Chlorwasser oder den Chlorkalk anwendet. Hätte man Chlorwasser zu bestimmen, so erklärt sich der Vorgang des Oxydationsprocesses des Eisenchlorürs nach folgender Gleichung:

$$2FeCl + Cl = Fe^2Cl^3$$

es bestimmen demnach 2 Aequivalente Eisenchlorür, welches oxydirt wurde, ein Aequivatent Chlor, oder die Menge des ersteren ist mit $\frac{35{,}46}{126{,}9} = 0{,}2794$ zu multipliciren, um die Quantität des Chlors zu berechnen.

Hat man dagegen Chlorkalk auf die darin enthaltene unterchlorige Säure zu prüfen, so gilt für den Zersetzungsprocess mit Eisenchlorür folgende Gleichung:

$$CaOClO + 2HCl + 4FeCl = CaCl + 2HO + Fe^4Cl^6(2Fe^2Cl^3).$$

Es geht daraus hervor, dass ein Aequivalent der im Chlorkalk enthaltenen unterchlorigen Säure 4 Aequivalenten Eisenchlorür oder metallischem Eisen entspricht. Man hat desshalb nur nöthig, diejenige Menge metallischen Eisens, welche durch den Chlorkalk zu Chlorid oxydirt wurde, mit $\frac{43{,}46}{112} = 0{,}388$ zu multipliciren, um die der unterchlorigen Säure zu finden.

§ 23.

Bestimmung der Chromsäure und ihrer Salze.

Wird Chromsäure oder ein chromsaures Salz mit Eisenvitriol im Ueberschuss in schwefelsaurer Lösung zusammengebracht, so geht folgender Process vor sich:

$$2CrO^3 + 6(FeOSO^3) + 6SO^3 = Cr^2O^3 3SO^3 + 3(Fe^2O^3 3SO^3);$$

es werden also 6 Aequivalente Eisenoxydul von 2 Aequivalenten Chromsäure in Oxyd verwandelt oder es entsprechen 3 Aequivalente Eisenoxydul einem Aequivalent Chromsäure. Um nun die Chromsäure in freiem Zustande oder in Salzen zu bestimmen, verfährt man wieder gerade so wie bei den vorigen Methoden, und wenn man die durch die Chromsäure höher oxydirte Menge metallischen Eisens mit 0,596 multiplicirt, so ergibt das Product die Menge der Chromsäure*). Aus der Bestimmung der Chromsäure kann man die Menge des in ihr enthaltenen Chromoxyds oder metallischen Chroms ebenfalls berechnen. Für diesen Zweck multiplicire man die durch die Chromsäure oxydirte Menge metallischen Eisens mit 0,453, um die des Chromoxyds, und mit 0,3107, um die des metallischen Chroms zu finden. Es eignet sich somit die Bestimmung der Chromsäure zu der aller Chromverbindungen, sobald diese in Chromsäure übergeführt worden sind, was durch Kochen der kalischen Chromoxydlösung mit etwas Brom leicht geschehen kann.

§ 24.

Baryt-, Blei-, und Wismuth-Bestimmung.

Diese drei Basen können durch chromsaures Kali vollständig als chromsaure Salze von constanter Zusammensetzung abgeschieden werden. Bei der Fällung des Bleisalzes kann die Lösung neutral, oder besser noch essigsauer sein, was durch Zusatz von essigsaurem Natron zu einer salpetersauren Bleilösung leicht zu erreichen ist. Auch kann besser saures, (doppelt) chrom-

*) Es ist bemerkenswerth, dass Chromsäure aus saurer Lösung am besten durch essigsaures Bleioxyd, aus alkalischer durch Chlorbaryum vollständig ausgeschieden werden kann und beide Chromate zur Bestimmung der Chromsäure nach dem in Rede stehenden Verfahren sehr geeignet sind. Im nächsten § wird dies ausführlicher beschrieben werden.

saures Kali als das gelbe, einfache Salz als Fällungsmittel benutzt werden, da ersteres leichter rein zu beschaffen ist.

Der Niederschlag hat dann die Formel $PbOCrO^3$. Uebergiesst man denselben mit stark angesäuerter gemessener Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalt, und bestimmt den Oxydulüberschuss durch Chamäleon, so erfährt man die Menge des höher oxydirten Eisens, und durch Multiplication derselben mit 1,238 die des Bleies.

In ganz ähnlicher Weise kann Wismuth bestimmt werden. Man versetzt die saure Lösung erst ganz allmählig mit so viel kohlensaurem Natron, bis sie eben anfängt sich zu trüben, gibt dann noch ein paar Tropfen Salpetersäure hinzu, so dass sie wieder klar wird, und übersättigt sie darauf mit doppelt chromsaurem Kali. Man kocht nun so lange, bis der Niederschlag orangeroth und dicht geworden ist. Alsdann hat er die Formel $BiO^3 2CrO^3$ und kann nach dem Auswaschen ebenso wie das Bleichromat in saurem Eisenvitriol gelöst und in gleicher Weise bestimmt werden. Je ein Gewichtstheil höher oxydirten Eisens entspricht dann (merkwürdiger Weise wie beim Blei) 1,238 Gewichtstheilen metallischen Wismuths.

Der chromsaure Baryt ist in ammonikalischem Wasser ebenso unlöslich, wie der schwefelsaure; wenigstens gibt Schwefelsäure, zum Filtrat eines mit chromsauren Kali gefällten Barytsalzes hinzugefügt, keine Trübung. Die Fällung muss aber in ammoniakalischer Lösung stattfinden. Ammonsalze, auch in ziemlich bedeutenden Mengen, beeinträchtigen die vollständige Fällung nicht im Mindesten. Zur Fällung des chromsauren Baryts muss man daher folgendermaassen verfahren. Zunächst übersättigt man die Barytsalzlösung mit Aetzammon, wobei kein Niederschlag entstehen darf, wenn das Ammon kohlensäurefrei war. Darauf wird eine Lösung von saurem chromsauren Kali, welches angesäuert mit Chlorbarium keinen Niederschlag geben, also keine Schwefelsäure enthalten darf, mit Aetzammon übersättigt, so dass die Flüssigkeit nach Ammon riecht und zu der ammonikalischen Barytlösung bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt. Der Niederschlag von chromsaurem Baryt wird nach dem Absetzen abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Durchgehende essigsaure Bleilösung nicht mehr trübt. Der chromsaure Baryt wird dann wie die anderen beschriebenen Chromate mit Eisenvitriol zersetzt, (wobei der sich bildende schwefelsaure Baryt nicht erst abfiltrirt zu werden braucht) und analog bestimmt. Da er die Formel $BaOCrO^3$ hat, so entspricht ein Gewichtstheilen höher oxydirten Eisens 0,9107 Gewichtstheilen BaO.

Diese Barytbestimmung kann auch mit grossem Vortheil

zu seiner Trennung von Strontian und Kalk benutzt werden, indem diese Basen, namentlich bei Gegenwart von Salmiak und bei gewöhnlicher Temperatur mit chromsaurem Kali auch nach langem Stehen keine Spur von Niederschlag erzeugen.

§ 25.

Bestimmung der Ferro- und Ferridcyan-Verbindungen.

Auf die Thatsache, dass Chamäleon die löslichen Ferrocyan-Metalle in Ferridcyan-Verbindungen in saurer Lösung umwandelt, hat de Haen die Bestimmung dieser Körper gegründet. Die zu untersuchende Ferrocyan-Verbindung, beispielsweise Ferrocyan-Kalium, wird gewogen und in destillirtem Wasser gelöst, so dass etwa 0,1 Grm. des Salzes auf 100 CC. Wasser kommt. Darauf wird mit Salzsäure stark angesäuert und mit Chamäleon titrirt. Da die Farbenerscheinung, welche bei Beendigung der Titrirung eintritt, hier nur schwierig zu erkennen ist, so ist es besser, dieselbe unberücksichtigt zu lassen, hingegen zeitweise eine Probe mit einem Glasstabe aus der Flüssigkeit herauszunehmen und diese mit einem Tropfen einer Eisenchloridlösung auf einer weissen Porzellanplatte zusammenzubringen. Sobald hierdurch keine Blaufärbung mehr stattfindet, wird die Titrirung als beendigt angesehen. Was die Berechnung der titrirten Menge Ferrocyan betrifft, so ist es hier am besten, die Chamäleonlösung mit einer Auflösung von gewogenem reinen krystallisirten Ferrocyankalium ($2KCy+FeCy+3aq$) zu vergleichen und nach dem so gefundenen Titer die Bestimmung von Ferrocyan-Verbindungen vorzunehmen.

Um Ferridcyan in Lösungen zu bestimmen, muss dasselbe erst zu Ferrocyan reducirt werden. Dies geschieht am Besten durch Kochen der mit überschüssigem Kali und Eisenvitriol versetzten Lösung. Der hierbei entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, und im angesäuerten Filtrat, wie angegeben, die Menge des Ferrocyankaliums ($2KCyFeCy$) bestimmt. Multiplicirt man letztere mit 0,893, so erhält man die entsprechende Quantität Ferridcyankaliums ($3KCy+Fe^2Cy^3$)*).

*) Der Uebergang des Ferrocyankaliums in Ferridcyankalium oder richtiger, der Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferridcyanwasserstoffsäure durch den Sauerstoff der Uebermangansäure ist einfach so zu denken: $Fe^2Cy^6H^4+O=Fe^2Cy^6H^3+HO$. Da nun die Verbindung $Fe^2Cy^6H^4$, wenn man darin Wasserstoff durch Kalium substituirt, 2 Aequivalenten Ferrocyankalium $2(2KCyFeCy)$ entspricht, so bestimmen auch je 2 Aequivalente Ferrocyankalium ein Aequivalent Ferridcyankalium.

Sind in einer Lösung sowohl Ferrocyan- als Ferridcyankalium enthalten, so bestimmt man zuerst alles Ferrocyankalium in einer Portion, reducirt dann in einer zweiten das Ferridcyan, wie vorher angegeben, und ermittelt die Gesammtmenge des so erhaltenen Ferrocyankaliums. Durch Abzug des ersteren Resultates von dem letzteren erhält man diejenige Menge Ferrocyankalium, welche als Ferridcyan-Verbindung in Lösung war, und kann aus dieser die Quantität des letzteren, wie bekannt, feststellen.

Enthält die Lösung Rhodan (wie dies beim käuflichen Blutlaugensalz zuweilen der Fall ist), so fällt man aus derselben nach Erlenmeyer zuerst mittelst Eisenchlorid alles Ferrocyan aus, filtrirt, und kocht den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Kalilauge. Darauf wird das gefällte Eisenoxyd abfiltrirt und im Filtrat die Menge des Ferrocyans, wie angegeben, bestimmt. Soll unter solchen Umständen die in der Lösung enthaltene Menge Ferridcyankaliums bestimmt werden, so müssen zwei Analysen vorgenommen werden. In der einen bestimmt man das Ferrocyan, wie vorher; mit der anderen verfährt man folgendermaassen: Man kocht die zu untersuchende Lösung mit Kalilauge und Quecksilberoxyd, auf diese Weise wird sämmtliches Eisen aus der Cyanverbindung als Eisenoxyd gefällt. Dieses wird abfiltrirt und in Salzsäure gelöst, das Quecksilber aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und hierauf nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers die Flüssigkeit so lange gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist. Man reducirt das in der Lösung enthaltene Eisenoxyd durch Zink zu Oxydul und bestimmt durch Chamäleontitrirung die Menge des letzteren oder des metallischen Eisens. Zieht man von dieser diejenige Quantität metallischen Eisens ab, welche als Ferrocyan-Verbindung gefunden wurde, so ergibt der Rest die als Ferridcyan in Lösung gewesene Eisenmenge.

§ 26.

Zinn-Bestimmung.

Das Zinn kann ebenfalls durch Chamäleontitrirung bestimmt werden, wenn man dasselbe in Oxydulverbindungen überführt, diese mit Eisenchloridlösung digerirt und die Menge des dadurch entstandenen Eisenchlorürs ermittelt. Der Process der Zersetzung von Eisenchlorid durch Zinnchlorür ist folgender:

$$SnCl + Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 2FeCl.$$

Hiernach berechnet sich die Menge des metallischen Zinns

aus der durch Chamäleontitrirung bestimmten Eisenquantität nach der Gleichung:

$$\text{Zinn} = 1{,}05357 \times \text{metallischem Eisen.}$$

Um Zinnoxydverbindungen zu bestimmen, reducirt man dieselben durch metallisches, eisenfreies Zink in salzsaurer Lösung unter Kohlensäurestrom zu Oxydul. Sobald alles Zink und Zinn gelöst ist, fügt man Eisenchlorid hinzu und verfährt dann wie vorher.

Bei Gemengen von Zinnoxydul- und Zinnoxydsalzen bestimmt man die Quantität beider analog den Eisenverbindungen (vgl. § 16).

§ 27.

Bestimmung von Zink, Cadmium, Zinn und den Schwefelalkalien.

Einige durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch Fällung mit Schwefelammonium erhaltene Niederschläge von Schwefelmetallen besitzen die Eigenthümlichkeit, sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd oder Chlorid so zu zersetzen, dass ein dem Schwefelgehalt entsprechendes Aequivalent Eisenoxyd oder Chlorid zu Oxydul oder Chlorür reducirt und das Metall selbst hierbei unter gänzlicher Abscheidung seines Schwefels in Lösung kommt. Da nun von der so einfachen Fällung der Metalle als Sulfide bei vielen Trennungen und Bestimmungen Gebrauch gemacht wird, so ist diese Methode einer ziemlich bedeutenden Anwendbarkeit fähig, und ersetzt zum Theil auch die weit ungenaueren Fällungsanalysen mit Schwefelnatriumtitrirung.

Das Verfahren lässt sich nach meinen Beobachtungen am besten auf Zink, Cadmium, Zinn, Mangan und Eisen anwenden. Da jedoch für die beiden letztgenannten Metalle andere sehr bequeme Methoden zu Gebote stehen, so empfehle ich es nur für die in der Ueberschrift bezeichneten Metalle und die Schwefelalkalien. Zur Bestimmung des Zinks scheidet man dasselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die essigsaure Lösung als Sulfid ab, bringt dasselbe in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd und bestimmt, sobald alles Zink gelöst, aller Schwefel abgeschieden, die Menge des gebildeten Eisenoxyduls durch Chamäleon.

Da die Zersetzung nach der Gleichung

$$Fe^2O^3 3SO^3 + ZnS = ZnOSO^3 + 2FeOSO^3 + S$$

vor sich geht, so bestimmen je 56 Theile Eisen, welche durch Chamäleon nachgewiesen werden, 32 Theile metallisches Zink. Ganz ebenso kann das Cadmium abgeschieden und auch bestimmt werden. Es entsprechen dann je 56 Theile Eisen 56 Theilen Cadmium, also jeder Theil Eisen 1 Gewichtstheil Cadmium. Das Zinn muss als Sulfid SnS^2 abgeschieden werden. Zu diesem Zweck versetzt man, wenn Zinnchlorür vorhanden ist, die saure Lösung mit etwas Chlorwasser oder ein paar Körnchen chlorsaurem Kali, so dass alles Zinn in Chlorid übergeht. Hierauf kann man durch etwas Oxalsäure erst alles freie Chlor in Chlorwasserstoff überführen und dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Zinn als Sulfid ausfällen. Das gefällte Schwefelzinn wird dann in reine Eisenchloridlösung gebracht und durch Kochen aufgelöst. Man kann hierbei noch mit Salzsäure ziemlich stark ansäuern. Die gebildete Eisenchlorürlösung wird dann unter den in § 16 angegebenen Cautelen titrirt und dadurch die Zinnmenge nach der Gleichung

$$Fe \times 0{,}527 = Sn$$

berechnet.

Die Schwefelalkalien lassen sich eigentlich auch direct mit Eisenoxydsulfat bestimmen; da sie jedoch fast immer kleine Mengen von den niederen Oxydationsstufen des Schwefels enthalten, welche von Eisenoxydsalzen mehr oder weniger verändert werden, so würde diese Methode zu Fehlern Veranlassung geben. Man fällt daher den Schwefel aus den Schwefelalkalien erst durch Zusatz von Zinkvitriol, (oder noch besser mit Cadmiumvitriol) und Uebersättigung mit Ammon aus. Den Niederschlag bestimmt man dann wie angegeben, und kann aus der gefundenen Zink- oder Cadmium-Menge die des Schwefels berechnen. Wenn bei der Fällung gleichzeitig mit dem Sulfid etwas Oxyd mit niedergeschlagen wurde, so ist dies natürlich für die Schwefelbestimmug ohne Einfluss, weil ja nur die Schwefelverbindungen, nicht aber die Oxyde von Zink oder Cadmium Eisenoxydsulfat reduciren.

Sowohl die bei diesen Methoden erforderliche schwefelsaure Eisenoxyd- als auch Chloridlösung muss ziemlich concentrirt (etwa 1:10) und angesäuert sein.

B. Iodometrie.

Die iodometrischen Methoden, welche ebenfalls zu den Oxydations- und Reductionsanalysen gehören, beruhen auf der oxydirenden Wirkung, welche freies Iod auf manche Körper ausübt.

Da hierbei das freie Iod sehr genau gemessen werden kann, und eine grosse Anzahl Substanzen, wie Bunsen zuerst nachwies, freies Iod binden oder gebundenes ausscheiden, so sind die iodometrischen Methoden für die Maassanalyse von der grössten Bedeutung; um so mehr, als es durch dieselben gelungen ist, solche Körper quantitativ zu bestimmen, deren Ermittelung auf gewichtsanalytischem Wege nicht nur mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden ist, sondern bei denen auch durch die Anwendung der Iodometrie bei Weitem genauere Resultate als durch Gewichtsanalyse erreicht werden. Solche Körper sind vor Allem: Schwefelwasserstoff, schweflige und unterschweflige Säure.

Kommt freies Iod in einer Lösung mit unterschwefligsaurem Salz in Berührung, so bildet sich tetrathionsaures Salz und Iodmetall nach der Gleichung:

$$2(NaOS^2O^2)+I=NaOS^4O^5+NaI.$$

Unter denselben Umständen bildet Iod mit schwefligsauren Salzen schwefelsaure Verbindungen; ist aber die Lösung der schwefligen Säure concentrirt, so bleibt diese grösstentheils unverändert. Erstere Reaction tritt dagegen immer ein, wenn die wässerige Lösung nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocente an schwefliger Säure enthält. (Bunsen.) Der Vorgang hierbei ist folgender:

$$NaOSO^2+HO+I=NaOSO^3+HI.$$

§ 28.

Darstellung und Normirung der für die Iodometrie erforderlichen Flüssigkeiten.

Für die Ausführung der iodometrischen Methoden bedarf man folgender Flüssigkeiten:

1) einer Iodlösung von bekanntem Iodgehalt (am besten Zehntel-Normallösung). Man bereitet diese durch Auflösen von 12,7 Grm. reinen, trockenen*) Iods mit Hülfe von 20—30 Grm. Iodkalium in 1000 CC. destillirten Wassers. Das Iodkalium muss frei von iodsaurem Kali sein, was dadurch ermittelt wird, dass man eine Probe desselben mit etwas Stärkelösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, wobei keine Blaufärbung eintreten darf.

*) Das Iod wird hierzu über Schwefelsäure im Exsiccator (s. Fig. 13 § 73) 1—2 Stunden lang getrocknet.

2) einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron*). Zur Darstellung derselben werden 24,8 Grm. reines, trocknes, gut krystallisirtes unterschwefligsaures Natron in einem Liter destillirten Wassers gelöst.

3) einer Stärkelösung. Man rühre zur Bereitung derselben reines Stärkemehl allmählig mit seinem hundertfachen Gewichte destillirten Wassers an und erhitze bei fortwährendem Umrühren zum Kochen. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit, welche fast klar, und frei von Klümpchen sein muss, abgegossen. Diese Stärkelösung muss vor jeder Versuchsreihe frisch bereitet werden; jedoch kann man durch Auflösen von Kochsalz in Stärkelösung bis fast zur Sättigung die nach dem Absetzen entstehende klare Lösung, wenn man sie an einem kühlen Orte aufbewahrt, Jahre lang benutzen.

Soll die Iodlösung als Urflüssigkeit für die Iodometrie dienen, so ist es nöthig, dieselbe möglichst genau anzufertigen, um die unterschwefligsaure Natronlösung genau nach ihr einstellen zu können. Zur Normirung der unterschwefligsauren Natronlösung bringe man 10 CC. derselben in ein Becherglas, setze ein wenig Stärke und dann aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Ausgussbürette so lange Zehntel-Iodlösung hinzu, bis die Blaufärbung eintritt; man liest hierauf den Stand der Flüssigkeit in der Bürette ab, und berechnet aus der verbrauchten Iodmenge die in 10 CC. der angewandten unterschwefligsauren Natronlösung enthaltene unterschweflige Säure. Dann stellt man die bereitete unterschwefligsaure Flüssigkeit so nach der Iodlösung ein, dass genau jeder Cubikcentimeter der ersteren einem Cubikcentimeter der letzteren entspricht.

Man ersieht, dass bei dieser Art die Titerflüssigkeiten zu normiren, Alles von der Reinheit des abzuwägenden Iods abhängt. Nun ist aber Iod nicht blos hygroskopisch, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht unflüchtig und selten ganz chlor- oder bromfrei. Alle diese Uebelstände vereinigen sich, um ein genaues Abwägen des Iods zu erschweren.

Seitdem aber die Darstellung von unterschwefligsaurem Natron in grossen Massen für photographische und andere Zwecke begonnen hat, ist es nicht schwer, dieses Salz in einer Reinheit zu erlangen, welche nichts zu wünschen übrig lässt und es zur Titersubstanz vollständig geeignet macht. Ich habe wiederholt unterschwefliges Natron erlangt, welches keine Spur schwefliger

*) Statt dieser kann man auch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure benutzen, jedoch darf letztere nicht mehr als 0,04 Gewichtsprocente SO^2 enthalten, und muss täglich auf ihren Titer geprüft werden.

Säure enthielt und so rein und unverwittert war, dass genau 2,48 Grm. desselben 1,27 Grm. Iod entsprachen. Es gibt in der That nur wenige mit Krystallwasser krystallisirende Salze, die so rein als das Natronhyposulfit dargestellt werden können. Da dasselbe nicht verwittert, unflüchtig ist und bei gleicher Reinheit ein fast doppelt so hohes Atomgewicht als Iod besitzt, so ist es zur Titersubstanz für die Iodometrie in hohem Grade geeignet.

Enthielte ein unterschwefligsaures Natron auch Spuren von schwefliger Säure, was sich dadurch zu erkennen gibt, dass die mit Chlorbarium versetzte Lösung desselben nach Zusatz von Iodlösung getrübt wird, so werden dadurch die analytischen Resultate, welche durch Anwendung solcher Hyposulfitlösung gewonnen werden, kaum merklich verändert. Nichtsdestoweniger ist es unschwer, ein von schwefliger Säure fast absolut freies Salz zu erlangen.

Das unterschwefligsaure Natron hat bekanntlich als krystallisirtes Salz die Formel $NaOS^2O^25aq$. Sein doppeltes Atomgewicht ist also 248. Man hat daher 24,8 Grm. dieses Salzes zur Darstellung eines Liters $^2/_{10}$-Normal-Hyposulfitlösung nöthig und jeder CC. dieser Lösung bindet $^1/_{10}$ Atom Iod in Milligrammen, also 12,7 Mgrm. freies Iod.

Die Lösung von unterschwefligsaurem Natron hält sich sehr gut, wenn sie bei Lichtabschluss aufbewahrt wird; man stelle daher die Flasche derselben am besten unter ein Pappfutteral oder wähle eine Flasche von dunklem Glas zur Aufbewahrung der Lösung. Auch das zur Titerstellung dienende krystallisirte Salz kann man zweckmässig in einer Porzellankrause mit verschliessbarem Korkdeckel aufbewahren.

Die Iodlösung wird nach der Hyposulfitlösung so eingestellt, dass sich gleiche Maasse entsprechen.

Etwa alle Monate thut man gut, beide Flüssigkeiten zu controlliren. Man löst zu diesem Zwecke 248 Milligramm Hyposulfit in 50 oder 100 CC. destillirten Wassers auf, setzt etwas Stärkelösung hinzu und titrirt mit der in einer Ausgussbürette befindlichen Iodlösung bis zur Blaufärbung. War die Iodlösung richtig, so müssen dazu genau 10 CC. verbraucht werden. Indem man andererseits die alte unterschwefligsaure Natronlösung mit der geprüften Iodlösung vergleicht, kann auch ihr Titer festgestellt werden. Es ist bemerkenswerth, dass die Hyposulfitlösungen aus allen Büretten titrirt werden können, wogegen zur Aufnahme von Iodlösung nur die Ausgussbüretten geeignet sind, wie überhaupt Iodlösung nur in Gefässen mit Glasstöpseln aufbewahrt werden darf.

Für manche Zwecke, namentlich bei der Untersuchung des Gehaltes von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure etc. in Mi-

neralwässern, bei denen sehr kleine Mengen dieser Körper zu bestimmen sind, bedient man sich der Hundertstel Jod- und $^1/_{50}$-Hyposulfitlösung, welche selbstverständlich durch Verdünnung mit dem 9fachen Volumen Wasser aus den $^1/_{10}$- resp. $^2/_{10}$-Normal-Lösungen dargestellt werden.

§ 29.

Die iodometrischen Verfahren im Allgemeinen.

Bei den maassanalytischen Bestimmungen durch Iodometrie kommt es darauf an, die Iodmenge, welche durch den zu bestimmenden Körper in Freiheit gesetzt oder gebunden wird, festzustellen. Zu diesem Zweck wird die zu untersuchende Flüssigkeit, welche freies Iod enthält, mit Stärke versetzt und so lange $^2/_{10}$-normal-unterschwefligsaures Natron hinzutitrirt, bis die Flüssigkeit ganz farblos ist. Die verbrauchte Menge desselben gibt dann die des freien Iods, respective des zu bestimmenden Körpers an. Man kann jedoch auch hier analog den Restmethoden der Alkalimetrie verfahren, indem man einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Alkali zusetzt und diesen durch eine zweite Titrirung mittelst Iodlösung bestimmt. Sobald alles überschüssige unterschwefligsaure Salz durch Iodlösung gesättigt ist, wird durch einen neuen Tropfen derselben die Blaufärbung der stärkehaltigen Flüssigkeit wieder hervorgerufen. Da man in der Regel das Erscheinen einer Farbe besser als das vollständige Verschwinden derselben erkennen kann, so ist diese Restbestimmung meist vorzuziehen.

Da ätzende und einfach kohlensaure Alkalien ebenfalls freies Iod binden, so muss bei solchen iodometrischen Bestimmungen, welche in alkalischer Lösung zu erfolgen haben, stets das doppelt kohlensaure Natron zur Herstellung der Alkalität benutzt werden.

§ 30.

Bestimmung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes.

Beide Körper werden von Iodlösung angegriffen. Die schweflige Säure geht dabei, wie schon früher erwähnt wurde, in Schwefelsäure über, während aus Schwefelwasserstoff durch freies Iod Schwefel abgeschieden wird, nach der Formel:

$$HS + I = HI + S.$$

Sowohl bei ber Bestimmung der schwefligen Säure, als auch des Schwefelwasserstoffes ist es nöthig, dass die zu bestimmende Flüssigkeit nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocente dieser Substanzen enthalte; weil Iod mit concentrirten Lösungen von schwefliger Säure dieselbe nicht vollständig in Schwefelsäure verwandelt, dagegen mit concentrirten schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten Schwefelsäure bildet (Bunsen). Bei der Bestimmung dieser Körper durch Iodlösung verfährt man wie folgt:

Die zu titrirende Flüssigkeit, welche mit ausgekochtem und in verschlossenen Gefässen erkaltetem destillirten Wasser gehörig verdünnt wurde, wird in ein Becherglas oder besser in einen Kolben gegossen; darauf setzt man etwas Stärkelösung hinzu, lässt Iodlösung aus einer Ausgussbürette zufliessen und setzt dies so lange fort, bis die bei jedem Zusatz eintretende Bläuung nicht mehr verschwindet. Es ist dabei zweckmässig, zuletzt Hundertstel-Iodlösung anzuwenden. Aus der verbrauchten Iodmenge berechnet man die der schwefligen Säure, respective des Schwefelwasserstoffes nach folgenden Gleichungen:

$$\text{Iod} \times 0{,}25196 = SO^2, \text{ und}$$
$$\text{Iod} \times 0{,}13385 = HS, \text{ oder}$$
$$\text{Iod} \times 0{,}12598 = S.$$

Ob man gehörig verdünnt habe, ersieht man aus der Analyse selbst. 100 CC. einer schwefligen Säure enthaltenden Flüssigkeit dürfen bis zur Blaufärbung der zugesetzten Stärkelösung nicht mehr als 12,5 CC. Zehntel-Iodlösung erfordern.

Ebenso dürfen zur Titrirung von 100 CC. einer schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit nicht mehr als 30 CC. einer Zehntel-Normal-Iodlösung verbraucht werden.

§ 31.

Antimon-Bestimmung.

Die antimonige Säure kann in alkalischer Lösung durch Iod in Antimonsäure (SbO^5) übergeführt und darnach das Antimon quantitativ ermittelt werden. Man verfährt dabei wie folgt:

10 CC. einer nicht zu verdünnten, antimonige Säure enthaltenden Flüssigkeit werden mit Weinsäure versetzt, dann mit kohlensaurem Natron eben neutralisirt und mindestens 20 CC. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron nebst etwas Stärkelösung hinzugefügt, dann wird mit Iodlösung bis zur eben eintretenden Blaufärbung titrirt, und nach der Zersetzungsgleichung $2I + SbO^3 + 2KO = 2KI + SbO^5$ der

Antimongehalt berechnet. Man achte darauf, dass doppelt-kohlensaures Natron in ziemlich bedeutendem Ueberschuss vorhanden sei, weil dieses Salz die antimonige Säure empfindlicher gegen Iod macht.

§ 32.

Arsen- und Zinn-Bestimmung.

Arsenige Säure (AsO^3) wird ebenfalls in alkalischer Lösung durch freies Iod zu Arsensäure (AsO^5) oxydirt nach der Gleichung:

$$AsO^3 + 2I + 2KO = 2KI + AsO^5.$$

Hierauf gründet sich die Bestimmung der arsenigen Säure. Ist die arsenige Säure enthaltende Lösung alkalisch, so säuert man sie an. und fügt etwas Stärke und doppelt-kohlensaure Natronlösung im Ueberschuss hinzu. Darauf wird mit Iodlösung bis zur Blaufärbung titrirt, und aus der verbrauchten Iodmenge die der arsenigen Säure nach der Gleichung:

$$\text{Iod} \times 0{,}38977 = \text{arsenige Säure } (AsO^3)$$

berechnet.

Um auf dieselbe Weise Arsensäure quantitativ zu bestimmen, reducirt man sie durch Einleiten von schwefliger Säure oder durch schwefligsaure Salze unter Zusatz von Salzsäure zu arseniger Säure. Darauf wird die Flüssigkeit so lange gekocht, bis jeder Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, oder bis die Dämpfe ein mit einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium befeuchtetes Blatt Filtrirpapier nicht mehr blau färben, und dann deren Arsengehalt wie angegeben ermittelt.

Sind Arsensäure und arsenige Säure in einer Flüssigkeit enthalten, so bestimmt man zuerst alle arsenige Säure in einer Portion, reducirt in einer zweiten gleichen Portion die Arsensäure wie angegeben, und bestimmt darin sämmtliche arsenige Säure. Zieht man die Menge der arsenigen Säure, welche in der ersten Portion gefunden wurde, von der der zweiten Portion ab, so ergibt der Rest diejenige Quantität arseniger Säure, welche als Arsensäure vorhanden war.

Auch das Zinn lässt sich ganz ähnlich wie das Arsen bestimmen; man löst das Oxydulsalz (welches ganz frei von Oxyd sein muss) unter Zusatz von Weinsäure in doppelt-kohlensaurem Natron auf, setzt Stärkelösung hinzu, und titrirt mit Iodflüssigkeit bis zur Blaufärbung. Zu diesem Zwecke kann man sich die Iodlösung empirisch nach einer Zinnchlorürlösung von bekanntem

Zinngehalt einstellen. Dadurch umgeht man alle Fehler, welche durch das Schwanken der Atomgewichte hervorgebracht werden könnten. Zur Feststellung des Wirkungswerthes der Iodlösung auf Zinnchlorür wird eine gewogene Menge reines metallisches Zinn (Stanniol) in Salzsäure aufgelöst; die Lösung nach Zusatz von Weinsäure mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigt, mit Stärkelösung versetzt, und durch Titrirung mit Iodlösung ermittelt, welche Quantität freien Iods erforderlich ist, die abgewogene Menge Zinn in Oxyd zu verwandeln.

Hat man so den Wirkungswerth der Iodlösung für Zinnoxydulverbindungen ermittelt, so lassen sich damit alle Zinn-Bestimmungen ausführen.

Sollen Zinnoxydsalze ebenfalls iodometrisch auf ihren Zinngehalt geprüft werden, so reducirt man sie nach § 26 zu Oxydul und bestimmt die Menge desselben, wie angegeben.

§ 33.

Kupfer- und Iod-Bestimmung.

Schon vor mehreren Jahren ist eine iodometrische Kupfer-Bestimmung von de Haen angegeben werden. Sie bestand darin, dass das Kupfer in schwach saurer Lösung mit einem Ueberschuss von Iodkalium versetzt und das dadurch ausgeschiedene Iod mit unterschwefligsaurem Natron ermittelt wurde. Die Methode leidet jedoch daran, dass die Zersetzung nicht vollständig vor sich geht, weil das frei werdende Iod der Neubildung des unlöslichen Kupferiodürs entgegenwirkt. Daher kommt es denn, dass das Ende der Titrirung schwer zu bestimmen ist, weil die schon entfärbte Flüssigkeit häufig nachbläut, indem nachträglich noch freies Iod ausgeschieden wird.

Dagegen lässt sich Kupfer, wie schon früher bemerkt, als Iodür aus saurer Lösung so vollständig ausfällen, dass im Filtrat selbst mit Ferrocyankalium keine Reaction mehr hervorgerufen werden kann.

Es ist indess nicht gleichgiltig, welches Reductionsmittel hierbei zur Aufnahme des sich beim Vermischen von Kupfersalzlösung mit Iodkalium ausscheidenden Iods in Anwendung gebracht wird.

In einigen Fabriken, worin aus Tangaschen das Iod durch schwefelsaures Kupferoxyd abgeschieden wird, wendet man als Reductionsmittel den allerdings billigen Eisenvitriol an. Indess ist alsdann die Abscheidung keine vollständige, weil das sich bildende Eisenoxydsalz stark lösend auf Kupferiodür einwirkt.

Schon viel besser ist es, schweflige Säure für diesen Zweck zu benutzen, jedoch ist Kupferiodür auch hierin, so wie auch in unterschwefligsauren Salzen (ähnlich wie Iodsilber) merklich löslich. Dieser Umstand hat vielleicht dazu beigetragen, dass einige Chemiker, selbst Heinrich Rose, angegeben haben, dass Kupfer durch Iodkalium nicht vollständig abgeschieden werden könne. Dies ist aber nicht der Fall.

Wendet man nämlich statt dieser sonst sehr üblichen Reductionsmittel das Zinnchlorür an, so ist die Fällung mit Iodkalium so vollständig, als durch Schwefelwasserstoff. Es liegt dies darin, dass Zinnchlorür factisch Kupfersalze reducirt und Zinnchlorid nicht im mindesten lösend auf Kupferiodür wirkt.

Zur guten Abscheidung wirkt ein ziemlich starker Salmiakzusatz sehr günstig. Man kann die Zinnchlorürlösung auch mit Salmiak versetzen und Stanniolstreifen hineinlegen, wodurch es bei der Aufbewahrung vor Oxydation sehr geschützt wird.

Zur Fällung des Kupferiodürs wird erst eine ausreichende Menge Zinnchlorürlösung, (war Eisenoxydsalz oder Chlorid zugegen, so muss das Zinn auch zur Reduction desselben zu Oxydul oder Chlorür genügen), hierauf soviel Iodkalium mit viel Salmiak hinzugesetzt, dass dadurch alles Kupfer als gelbweisser Niederschlag sich ausscheidet. Darauf wird eine Viertelstunde gut absetzen gelassen, und dann filtrirt. Man wäscht den Niederschlag mit Salmiaklösung aus und bringt ihn dann in eine Eisenoxydsulfat- oder -Chloridlösung.

Das Iod kann entweder weggekocht und das gebildete Eisenoxydul bestimmt werden, oder man leitet es in eine Iodkaliumlösung und titrirt diese nachher mit unterschwefligsaurem Natron.

Die Fällung des Iodürs muss kalt und nicht, wie Pisani angab, warm geschehen, weil Kupferiodür von heissem salzsauren Wasser merklich gelöst wird, in der Kälte dagegen ganz unlöslich ist.

Auf diese Weise kann das Kupfer auch bei Gegenwart vieler anderer Metalle ermittelt werden, weil die meisten in ihren Lösungen mit Iodkalium keine Fällung hervorbringen. Nur Quecksilber, Silber, Wismuth, Blei und Antimon sind mehr oder weniger störend bei dieser Bestimmung. Man kann davon das Silber erst durch Salzsäure (das Quecksilber unter Zusatz von Zinnchlorür) ausfällen, Blei durch Schwefelsäure abscheiden und Wismuth und Antimon durch Neutralisalisation der salzsauren heissen Flüssigkeit mit Ammon genügend entfernen.

In gleicher Weise kann gebundenes Iod durch Kupfervitriol unter Zusatz von Salmiak und Zinnchlorür ausgefällt und bestimmt werden. Diese Iodbestimmung ist auch bei Gegenwart von Chlor und Brom anwendbar und erleichtert als directe Me-

thode, wie später gezeigt werden wird, die gleichzeitige Ermittelung dieser 3 Halogene sehr wesentlich.

§ 34.

Eisen-Bestimmuug.

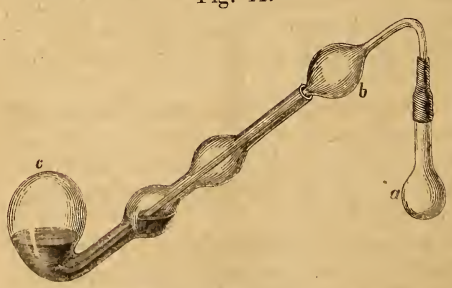
Wiewohl die Bestimmung des Eisens als Oxydul auf oxydimetrischem Wege eine sehr genaue und zweckmässige Methode ist, so leidet dieselbe doch an dem Uebelstande, dass die Analysen bei Gegenwart von Salzsäure etwas unbequem und die Resultate auch weniger scharf werden. Diese Nachtheile werden durch die iodometrische Bestimmung des Eisens als Oxyd beseitigt, und da man auch verhältnissmässig öfter eine oxydul-freie Eisenoxydlösung als eine reine Oxydullösung zur Analyse erhält, so sind die anzuführenden Methoden sehr empfehlenswerth. Die eine derselben beruht darauf, dass Eisenchlorid oder Eisenoxydsalze durch Iodkalium zu Chlorür respective Oxydulverbindungen reducirt werden; und zwar ist für Eisenchlorid der Zersetzungsprocess folgender:

$$Fe^2Cl^3 + 3KI = 2FeI + 3KCl + I.$$

Es entspricht somit je ein Aequivalent in Freiheit gesetzten Iods 2 Aequivalenten Eisen.

Zur Ausführung dieser Methode bringt man das Eisenoxydsalz (welches frei von Salpetersäure und freiem Chlor sein muss) in das Kölbchen *a* (Fig 11), setzt eine grössere Menge iodsäurefreien Iodkaliums nebst etwas Salzsäure hinzu, und verbindet es darauf mittels eines von Schwefel freien (schwarzen) Kautschuckrohrs mit einem mit einer Kugel versehenen in die Retorte *c* führenden Rohre *b*.

Fig. 11.



Ioddestillation.

Die Retorte ist mit einer Iodkaliumlösung gefüllt, welche das freie Iod aufnimmt.*) Man erwärmt darauf das Kölbchen *a* über

*) Zur Vermeidung des Zurück- oder Uebersteigens der Flüssigkeit in der Retorte, ist das Gasleitungsrohr und der Retortenhals, wie die Figur zeigt, mit aufgeblasenen Kugeln versehen.

der Lampe so lange, bis die in der Röhre *b* übergehenden Dämpfe farblos sind.

Darauf wird die Retorte *c* in ein Becherglas entleert, und mittelst normirter unterschwefligsaurer Natronlösung die Menge des freien Iods gemessen. Multiplicirt man dieselbe mit 0,141, so ergibt das Product die des Eisens.

Diese Methode ist in neuerer Zeit von Fr. Mohr noch dadurch vereinfacht worden, dass er die Chloridlösung mit Iodkalium in einer mit Glasstöpsel gut verschlossenen Flasche im Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde erhitzt und alsdann nach dem Erkalten das frei gewordene Iod wie gewöhnlich titrirt. Letztere Methode ist ganz brauchbar und darum besonders empfehlenswerth, als sie nur eine Maassflüssigkeit (das unterschwefligsaure Natron) erfordert.

Wer indess zwei iodometrische Flüssigkeiten besitzt, dem wird folgende genaue Methode gewiss ebenso bequem sein.

Schon Kremers und Landolt haben das Eisen in seinen Oxydlösungen nach deren Ueberführung in essigsaures Salz durch Natronacetat mittels unterschwefligsaurem Natron reducirt und durch Bestimmung des angewandten Ueberschusses von Hyposulfat mit Iod die Eisenoxydmenge ermittelt.

Die Umwandlung in essigsaure Lösung hatte, wie die Autoren selbst angeben, den Zweck, die Zersetzung des überschüssigen Hyposulfits durch freie Salzsäure oder Schwefelsäure zu vermeiden. Indess haben mich eigene Versuche belehrt, dass auch freie Essigsäure hinsichtlich der Einwirkung auf Hyposulfat der Salzsäure nicht viel nachsteht; sondern das Vorbeugen gegen diese Zersetzung lediglich Frage der Verdünnung ist. Andrerseits aber zeigte sich, dass das essigsaure Eisenoxyd viel schwerer (und in der Regel nicht so vollständig) durch Hyposulfit reducirt wird, als das Chlorid.

Endlich erschwert die Gegenwart der Essigsäure wesentlich die Prüfung auf noch vorhandenes Oxyd durch Rhodankalium, weil essigsaure Salze und auch freie Säure die Bildung des Eisenrhodanids sehr beeinträchtigen, was bei den Eisenoxydsalzen der starken Mineralsäuren nicht der Fall ist.

Aus diesen Gründen war mir eine Modification der Methode, welche gestattet, die Reduction in salzsaurer Lösung vorzunehmen, sehr wünschenswerth. Es kam hier vor Allem darauf an, die Cautelen festzustellen, welche znr Vermeidung der Zersetzung der unterschwefligen Säure erforderlich sind.

Die Versuche ergaben, dass die Zersetzung sehr abhängig ist von der Temperatur und dem Verdünnungsgrade der Säure. Eine 30%. reine Salzsäure, wie sie gewöhnlich verkauft wird, äussert in 10facher Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur nicht die mindeste Zersetzung auf unterschweflige Säure; wenig-

stens konnte nach einer halben Stunde keine Schwefelabscheidung oder Trübung beobachtet werden. Dasselbe ist der Fall, wenn man 10 CC. $^2/_{10}$-Normal-Hyposulfitlösung mit 1 CC. jener Säure mischt. Erwärmt man aber solche Gemische über 40° C., so tritt früher oder später Schwefelabscheidung ein, wozu bei 40° schon wenige Minuten ausreichend sind.

Man hat daher bei allen Eisenbestimmungen in dieser Weise darauf zu achten, dass die Flüssigkeit höchstens $^1/_{10}$ Volumen freie Salzsäure von 30 % enthalte und die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehe.

Dies erreicht man am besten in folgender Weise. Man versetzt die verdünnte Eisenchloridlösung erst mit so viel kohlensaurem Natron, dass die Flüssigkeit sich durch Ausscheidung von Eisenoxychlorid trübt (wobei sie einen röthlich-gelben Stich annimmt) und fügt dann tropfenweise so viel Salzsäure hinzu, bis die Trübung wieder verschwindet. Man ist dann ganz sicher, dass bei der Zersetzung mit gemessenem unterschwefligsaurem Natron keine Schwefelabscheidung stattfindet. Nach der Reduction muss die Flüssigkeit ganz farblos erscheinen; hat sie einen gelben Stich, so setze man noch etwas Salzsäure hinzu. Man lasse der Reduction eine oder zwei Minuten Zeit, ehe man noch mehr Hyposulfit, falls erforderlich, zusetzt.

Zur Prüfung auf vollständige Reduction werden ein paar Tropfen Rhodankaliumlösung zugefügt, welche keine Röthung hervorbringen dürfen, widrigenfalls noch mehr gemessene Hyposulfitlösung zuzusetzen ist. Das Rhodankalium äussert bei gewöhnlicher Temperatur nicht die mindeste Reduction auf Eisenoxydsalze und ist auch für die weitere Bestimmung durch Iod ohne Einfluss auf das Resultat.

Diese Eisenbestimmungsmethode stelle ich dreist dem Chamäleonverfahren an die Seite und gebe ihr sogar bei der Bestimmung des Chlorids oder des Eisens in sehr verdünnten Flüssigkeiten den Vorzug.

Der chemische Process bei der Zersetzung geht nach der Gleichung

$$Fe^2Cl^3 + 2(NaOS^2O^2) = FeOS^4O^5FeCl + 2NaCl$$

vor sich. Es geht also nur die Hälfte des Eisens in tetrathionsaures Salz, die andere in Chlorür über. Ob das tetrathionsaure Salz von der freien Salzsäure bei der grossen Verdünnung in Eisenchlorür und freie Tetrathionsäure zersetzt wird, will ich dahingestellt sein lassen, möchte es aber fast bezweifeln. Die Reduction geht um so rascher vor sich, je grösser der Ueberschuss an unterchswefligsaurem Salz ist.

Besonders zu empfehlen ist die iodometrische Eisenbestimmung da, wo geringe Mengen Oxyd durch einen chemischen Pro-

zess aus einer Oxydullösung gebildet wurden und das gebildete Oxyd das Maass zur Bestimmung des oxydirenden Körpers abgibt. Also namentlich bei der im folgenden Paragraph beschriebenen Salpetersäurebestimmung. Nur müssen die in solchen Fällen angewandten Eisenoxydullösungen ganz oxydfrei sein, was durch Behandeln mit Zink unschwer erreicht werden kann.

§ 35.

Salpetersäure-Bestimmung.

Die bereits bei den alkalimetrischen Methoden angegebene Salpetersäure-Bestimmung liefert zwar sehr zufriedenstellende Resultate, wird jedoch von der folgenden an Einfachheit in der Ausführung übertroffen.

Das Princip dieses Verfahrens beruht darauf, dass eine Eisenchlorürlösung, welche freie Salzsäure enthält, durch Salpetersäure nach folgender Gleichung in Chlorid übergeht:

$$6FeCl + 3HCl + NO^5 = 3Fe^2Cl^3 + 3HO + NO^2.$$

Es bestimmen daher je 3 Aequivalente durch die Salpetersäure gebildetes Eisenchlorid ein Aequivalent der letzteren; oder 6 Aequivalente metallisches Eisen, welche als Chlorid nachgewiesen werden, bestimmen 1 Aequivalent NO^5.

Zur Ausführung dieser Methode bedarf man einer Eisenchlorürlösung von unbestimmtem Gehalt, welche aber kein Chlorid enthalten darf. Man kann dieselbe durch Auflösen eines Eisendrathes von 2—3 Grm. Schwere in starker Salzsäure darstellen, Diese Lösung bringt man in einen Kochkolben, fügt dann 0,5 Grm. des abgewogenen salpetersauren Salzes hinzu und verschliesst das Gefäss mit einem Kautschuckpfropfen, durch welchen zwei Glasröhren gehen. Die eine dieser Röhren reicht etwa bis 2 Zoll über das Flüssigkeitsniveau; die andere mündet dicht unter dem Pfropfen.

Nach diesen Vorbereitungen wird in die tiefer hineinragende Röhre Kohlensäure geleitet und dabei das Gefäss allmählig bis zum Sieden der Flüssigkeit erwärmt. Man unterhält dann das Kochen und Gaseinleiten so lange, bis die dunkle Farbe der Flüssigkeit in die rein gelbe des Eisenchlorids übergegangen ist und das austretende Gas Iodkaliumstärke-Papier nicht mehr bläut. Darauf wird im Gasstrome erkalten gelassen, die Flüssigkeit in ein Maassgefäss gegossen und in einem aliquoten Theile derselben, nachdem die freie Säure durch kohlensaures Natron etwas abgestumpft ist, nach einer der Methoden von § 34 die Menge des Eisenchlorids bestimmt und daraus die der Salpetersäure berechnet.

Man ersieht, dass dieses Verfahren der Salpetersäure-Bestimmung sich bei bekanntem Eisengehalt auch durch Ermittelung des Eisenchlorürrestes mittelst Chamäleon ausführen lässt, jedoch ist die iodometrische Methode directer und auch genauer.

§ 36.

Quecksilber- und Chlor-Bestimmung.

Zur Bestimmung von Quecksilber hat Hempel folgende Methode angegeben: Man fällt das Quecksilber in seinen Oxydulverbindungen durch Salzsäure oder Kochsalzlösung als Hg^2Cl. Der Niederschlag wird durch Decanthiren ausgewaschen und in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche gebracht. Darauf setzt man eine gemessene Menge $^1/_{10}$-Iodlösung nebst beliebig viel Iodkaliumlösung hinzu, bis sich die Flüssigkeit nach längerem Schütteln vollständig klärt und die Farbe des aufgelösten Iods zeigt. Ist dies geschehen, so fügt man etwas Stärkelösung hinzu und bestimmt das in Lösung vorhandene freie Iod durch Titrirung mit unterschwefligsaurem Natron, zieht dieses von der Iodmenge der zugesetzten $^1/_{10}$-Iodlösung ab und berechnet aus dieser Differenz die Menge des Quecksilbers nach folgender Gleichung:

$$Hg^2Cl + KI + I = KCl + 2HgI.$$

Es entspricht demnach jedes Aequivalent verbrauchten Iods *) 2 Aequivalenten Quecksilber oder:

$$I \times 1{,}57480 = Hg.$$

Quecksilberoxydlösungen müssen erst zu Oxydul durch Zusatz von Eisenchlorür in alkalischer Lösung reducirt werden, wobei sich nebst Eisenoxyd Quecksilberchlorür niederschlägt. Letzteres wird nach dem Auflösen des Eisenoxyds durch verdünnte Schwefelsäure und Abfiltriren, wie angegeben bestimmt.

Um in Quecksilberlösungen, welche sowohl Oxydul als Oxyd enthalten, die Mengen beider zu bestimmen, fällt man in einer Portion alles Oxydulsalz durch Salzsäure und bestimmt dieses nach dem Abfiltriren. Zu einer zweiten Portion wird Eisenchlorür und Natronlauge im Ueberschuss zugesetzt und gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit säuert man nach kurzem Digeriren mit Schwefelsäure an, rührt gehörig um und filtrirt nicht eher ab, als

*) Quecksilberbromür (Hg^2Br) verhält sich ebenso wie das Chlorür, kann also auch zur Quecksilberbestimmung dienen.

bis der Niederschlag rein weiss geworden ist. Das auf diese Weise gefällte Quecksilberchlorür wird dann, wie angegeben, bestimmt und aus der Menge desselben und der in der ersten Portion gefundenen Quecksilbermenge die des Oxyds berechnet.

Man ersieht, dass in gleicher Weise die Bestimmung des gebundenen Chlors vorgenommen werden kann. Man hat nur nöthig, die zu untersuchende chlorhaltige Flüssigkeit mit Salpetersäure etwas sauer zu machen und darauf so viel salpetersaure Quecksilberoxydullösung hinzuzusetzen, bis diese darin keinen Niederschlag mehr erzeugt, was wegen des schnellen Absetzens des Chlorürs leicht erkennbar ist. Hierauf wird der Niederschlag durch Decanthiren mit destillirtem Wasser ausgewaschen und dann weiter wie beschrieben behandelt. Bedenkt man, dass je 200 Gewichtstheile des gefundenen Quecksilbers 35,5 Gewichtstheile Chlor bestimmen, oder auch je 127 Gewichtstheile verbrauchten Iods 35,5 Gewichtstheile Chlor bestimmen, so kann der Chlorgehalt der Verbindung leicht ermittelt werden. Die anzuwendende Quecksilberlösung muss möglichst oxydfrei sein und darf keine andere durch Chlor fällbare Metalle (Blei, Silber) enthalten. Diese Chlorbestimmungsmethode ist zu berücksichtigen, weil sie nicht nur scharfe Resultate liefert, sondern sich auch durch eine sehr deutliche Endreaction auszeichnet. Bei Gegenwart von viel Schwefelsäure ist es zweckmässig, diese durch salpetersauren Baryt zu entfernen.

§ 37.

Bestimmung des freien Chlors und Broms.

Wie schon früher angegeben wurde, kann das Chlor im freien Zustande durch die Menge Eisenoxydulsalz, welche durch dasselbe in Oxyd übergeführt wird, quantitativ bestimmt werden. In vielen Fällen jedoch, und namentlich bei sehr kleinen Chlormengen, ist es genauer, dasselbe durch die von ihm ausgeschiedene aequivalente Iodmenge folgendermassen zu bestimmen.

Eine gemessene Menge des zu untersuchenden Chlorwassers wird in eine Iodkaliumlösung gegossen, welche bedeutend mehr Iodkalium enthält, als zur Umsetzung mit Chlor erforderlich wäre. Dann wird zu der von freiem Iod gefärbten Flüssigkeit eine gemessene Quartität unterschwefligsaure Zehntel-Natronlösung zugesetzt, welche mehr als hinreicht, das ausgeschiedene Iod zu sättigen und nach Zusatz von Stärke mit Zehntel-Iodlösung bis zur eintretenden Blaufärbung titrirt. Daraus wird einerseits der Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron, andererseits aber

die Menge des durch das Chlor freigewordenen Iods und somit die des Chlors selbst nach folgender Gleichung bestimmt:

$$KI + Cl = KCl + I.$$

Da jedes Aequivalent ausgeschiedenen Iods einem Aequivalent Chlor entspricht, so ist die Menge des ersteren mit 0,2795 zu multipliciren, um die des freien Chlors zu bestimmen. Ganz ebenso wie freies Chlor lässt sich auch die Menge freien Broms in Lösungen feststellen, indem die Zersetzung von Iodkalium durch Brom ganz analog der durch Chlor vor sich geht. Es gilt dabei die Gleichung:

$$\text{Iod} \times 0{,}6299 = \text{Brom}.$$

§ 38.

Bestimmungen der Säuren des Chlors, Iods und Broms.

Es ist bekannt, dass fast alle Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff durch Salzsäure unter Bildung von freiem Chlor und Wasser zersetzt werden. Bei der unterchlorigen Säure (ClO) ist der Vorgang folgender:

$$ClO + HCl = HO + 2Cl.$$

Die Chlorsäure (ClO^5) gibt mit Salzsäure 6 Aequivalente Chlor und 5 Aequivalente Wasser. Es wird also durch jedes Sauerstoffatom der Säure des Chlors ein Wasserstoffatom der Salzsäure gebunden und dadurch andererseits so viel Chlor in Freiheit gesetzt, als der Chlor- und Sauerstoffmenge der Säure entspricht.

Wenn man das auf diese Weise freie Chlor auf Iodkaliumlösung wirken lässt, so wird durch dasselbe eine aequivalente Iodmenge ausgeschieden. Misst man letztere durch Titrirung mittelst unterschwefligsaurem Natron, so lässt sich daraus die Menge der Säure des Chlors berechnen. Man verfährt dabei nach Bunsen folgendermassen.

Enthält eine Flüssigkeit eine der Chlorsäuren, so fügt man zu derselben eine beliebige, aber nicht zu geringe Menge Iodkaliumlösung hinzu, säuert darauf mit Salzsäure an und bestimmt das dadurch in Freiheit gesetzte Iod durch Titriren mit normirtem unterschwefligsauren Natron. Bei Bleichsalzen würden je 2 Aequivalente ausgeschiedenen Iods 1 Aequivalent unterchlorige Säure repräsentiren.

Ganz analog der Bestimmung der Chlorsäuren kann die der Iod- oder Bromsäuren ausgeführt werden. Versetzt man eine

Lösung eines iodsauren Salzes mit Iodkalium und Salzsäure, so geht folgender Process vor sich:

$$IO^5 + 5KI + 5HCl = 5HO + 5KCl + 6I.$$

Mithin zeigen 6 Aequivalente ausgeschiedenen Iods 1 Aequivalent Iodsäure an; oder im Allgemeinen: n — 1 Aequivalente ausgeschiedenen Iods bestimmen n Aequivalente Sauerstoff, welche in der betreffenden Säure des Chlors, Iods oder Broms enthalten sind.

Dieses Verfahren gibt in der Regel, namentlich aber bei Bestimmung kleiner Mengen dieser Säuren, bessere Resultate, als die nur für die Chlorsäuren § 22 angegebene oxydimetrische Methode. Man ersieht jedoch, dass sich zur Bestimmung der Chlorsäuren beide Verfahren combiniren lassen, wenn man die Menge Eisenchlorid, welche durch die Zersetzung der Säure des Chlors mittelst Salzsäure und Eisenchlorür resultirt, nach einer der § 34 beschriebenen Methoden iodometrisch ermittelt, wodurch grössere Genauigkeit als mit dem § 22 erörterten Verfahreu erzielt wird. Bei der Analyse der Bleichsalze im dritten Theile dieses Buches soll noch näher auf diesen Gegenstand eingegangen werden.

§ 39.

Bestimmung des gebundenen Iods.

Unter den vielen Methoden, das Iod in gebundenem Zustande, also in Iodmetallen, in Lösungen quantitativ zu bestimmen, halte ich die von Pisani aufgestellte bei kleinen Iodmengen für die empfehlenswertheste und zwar deshalb, weil man durch sie nicht nur Iod-, sondern auch Silberverbindungen sehr genau und rasch bestimmen kann, und dieses Verfahren auch bei Gegenwart von Brom- und Chlorverbindungen anwendbar ist.

Das Princip des Pisani'schen Verfahrens ist folgendes. Bringt man eine Auflösung von Iodstärke zu einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich Iodsilber und wahrscheinlich etwas iodsaures Silberoxyd. Die verbrauchte Menge der Iodstärke ist somit proportional der Quantität des salpetersauren Silberoxyds. Bestimmt man demnach den Wirkungswerth der Iodstärke auf Silberlösungen von bekanntem Gehalt, so kann man mit derselben unbekannte Iodmengen mit grosser Leichtigkeit ermitteln. Nach Field kann man ebenso gut die Iodstärkelösung durch eine verdünnte Iodlösung, welcher man etwas Stärkelösung zusetzt, anwenden. Diese ist um so mehr vorzuziehen, als man bei ihrer Anwendung nicht, wie bei der Iod-

stärkelösung, nöthig hat, dieselbe vor jeder Versuchsreihe besonders anzufertigen.

Bei der Bestimmung des Iods in Iodmetallen verfährt man folgendermassen. Man fügt zur ganz neutralen Lösung etwa $^1/_2$ CC. der titrirten stärkehaltigen Iodlösung, lässt darauf titrirte Silberlösung (am besten zehntel-normalsalpetersaures Silberoxyd) unter Umrühren eintropfen, bis die Iodstärke entfärbt ist. Die dazu angewendete Silbermenge entspricht, nach Abzug der zur Entfärbung der zugesetzten Iodstärkelösung nöthigen Quantität, genau dem Iodgehalt der Verbindung.

Es ist selbstverständlich, dass alle Körper, welche das Silber aus seinen Lösungen fällen, wie: Schwefelmetalle, Cyanverbindungen etc., ausgeschlossen werden müssen; dagegen sind Chlor- und Bromverbindungen ohne Nachtheil, weil alles Iod so lange durch Silber gefällt wird, als die Iodstärke nicht entfärbt ist, alsdann erst werden diese Körper durch Zusatz von noch mehr Silberlösung niedergeschlagen.

Ein anderes Verfahren, welches sich mehr zur Bestimmung grösserer Mengen gebundenen Iods eignet, ist bereits in § 33 beschrieben worden. Auch lässt sich das Iod in den meisten Iodmetallen durch Austreiben desselben mittelst Eisenchlorid nach § 34 ermitteln.

§ 40.

Silber-Bestimmung.

Die Silberbestimmung, welche in dem umgekehrten Verfahren der soeben angegebenen Iodbestimmung besteht, ist lediglich zur quantitativen Ermittelung kleiner Silbermengen sehr geeignet. Sollen grössere Mengen Silber geprüft werden, so ist es zweckmässiger, einen Theil des Silbers (vielleicht 90 %) mittelst titrirter Chlornatriumlösung zu fällen, wie dies später ausführlicher bei den Fällungsanalysen besprochen werden wird, dann das gefällte Chlorsilber abzufiltriren, und im Filtrat den Rest des Silbers iodometrisch festzustellen.

Zur Titrirung des Silbers mit Iodstärke versetzt man die zu untersuchende Silberlösung, deren Silbergehalt zweckmässig nicht 0,03 Grm. überschreite, mit gefälltem kohlensauren Kalk. Dieser neutralisirt nicht nur die überschüssige Säure, sondern lässt auch die eintretende Farbenerscheinung deutlicher erkennen. Darauf wird eine titrirte stärkehaltige Iodlösung hinzugefügt, wobei anfangs die Farbe rasch verschwindet, später die Flüssigkeit gelblich wird, zuletzt aber deutlich blaugrün erscheint. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, muss die Titrirung für beendigt angesehen

werden. Man berechnet dann aus der verbrauchten Iodlösung die Menge des Silbers.

Die titrirte stärkehaltige Iodlösung, welche man anwendet, muss so verdünnt sein, dass 50 CC. derselben zur Fällung von 10 Milligrammen metallischen Silbers erforderlich sind. Bei Anwendung dieser Methode dürfen sowohl diejenigen Stoffe, welche Iodstärke entfärben, als auch solche, welche durch Iodlösung gefällt werden, nicht zugegen sein; von letzteren also namentlich nicht die Salze des Bleies, Wismuths und Quecksilbers.

§ 41.

Bestimmung von Chlor, Iod und Brom in Salzen.

Sollen Chlor, Iod und Brom in Lösungen auf rein maassanalytischem Wege quantitativ ermittelt werden, so ist dies streng genommen nur dann möglich, wenn nicht alle drei dieser Körper in der zu untersuchenden Flüssigkeit gleichzeitig vorhanden sind. Dagegen lassen sich Iod- und Chlor- oder Iod- und Brommetalle bei weitem leichter bestimmen; weil Iod von Chlor und Brom auf eine sehr einfache Weise getrennt werden kann. Hätte man beispielsweise ein Chlormetall und ein Iodmetall in einer Lösung, so lässt sich die Iodmenge dadurch ermitteln, dass die Lösung mit Eisenchlorid oder irgend einem Eisenoxydsalz, welches frei von Salpetersäure sein muss, versetzt, und dadurch alles Iod ausgetrieben und, wie früher angegeben, bestimmt wird. Oder man fällt das Iod als Kupferiodür nach § 33 und bestimmt letzteres dann mit Eisensulfat.

Auf diese Weise lässt sich auch Iod von Brom in Metallverbindungen trennen, und die Methode liefert namentlich bei grösseren Mengen recht befriedigende Resultate. Es geht daraus hervor, dass sich Iod von Chlor und Brom auf sehr einfache Weise trennen lässt, wogegen sich die Trennung von Chlor und Brom, wenn beide Körper zu bestimmen sind, gar nicht oder nur sehr unvollständig bewerkstelligen lässt. Aus diesem Grunde wird die Bestimmung von Substanzen, welche Chlor und Brom oder alle drei Halogene enthalten, auf indirecte Weise vorgenommen.

In Folgendem ist nun eine Methode beschrieben worden, nach welcher die drei Körpen, wenn auch nicht ohne Anwendung einer Gewichtsanalyse, bestimmt werden können.

Man fällt in einer Portion der Lösung, welche Chlor, Iod und Brom enthält, alles Chlor, Iod und Brom durch eine gemessene Silberlösung von bekanntem Silbergehalt; filtrirt, wäscht den Niederschlag gehörig aus, und bestimmt im Filtrat das über-

schüssige Silber nach § 40, zieht dieses von der verbrauchten Silbermenge ab, und erfährt dadurch die zur Fällung der drei Körper nöthige Silbermenge. Der Niederschlag auf dem Filter wird bei 100° C. getrocknet, dann vorsichtig geglüht und gewogen. Subtrahirt man von seinem Gewicht die darin enthaltene Silbermenge, so ergibt der Rest das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Chlors, Iods und Broms zusammen.

Man bestimmt darauf in einer zweiten gleichen Portion die Menge des Iods durch Normalsilberlösung, wie § 39 angegeben, zieht diese vom Gewicht der 3 Körper ab und erfährt dadurch die Menge des Chlors und Broms zusammen. Aus der bekannten Iodmenge kann man die des daran gebundenen Silbers im Chlor-Iod-Bromsilberniederschlage berechnen und zieht man diese von der Gesammtmenge des im Chlor-Iod-Bromsilber enthaltenen metallischen Silbers ab, so erhält man als Differenz die als Chlor- und Bromverbindung gefällte Silbermenge.

Denkt man sich alles Chlor- und Bromsilber in Chlorsilber verwandelt, so würden 107,97 Gewichtstheile Silber des Chlor-Bromsilbers, 143,47 Gewichtstheile Chlorsilber geben; mithin ist das Gewicht des entstandenen Chlorsilbers, wenn Ag die Menge des Silbers in der Doppelverbindung bezeichnet,

$$AgCl = \frac{Ag \,.\, 143{,}47}{107{,}97} \text{ oder } Ag \,.\, 1{,}329.$$

Multiplicirt man demnach die als Chlor- und Bromverbindung vorhandene Silbermenge mit dem Factor 1,329, so erhält man das Gewicht des Chlorsilbers, welches daraus gebildet werden könnte. Man subtrahirt dieses von dem Gewichte des Chlor-Bromsilbers und notirt den Rest.

Erwägt man ferner, dass die Differenz des Gewichtes von einem Aequivalent Chlorsilber (143,47) und einem Aequivalent Bromsilber (187,97), welche 44,50 beträgt, einem Aequivalent Brom = 80 entspricht, so ist:

$$\frac{80}{44{,}50} = 1{,}798$$

der Factor, mit welchem die gefundene Differenz von Chlorsilber und Chlor-Bromsilber zu multipliciren ist, um die Menge des Broms zu finden. Zieht man die so gefundene Quantität Brom nebst dem Gewicht des Silbers in der Chlor-Bromverbindung von dem Gewichte der letzteren ab, so erhält man schliesslich das Gewicht des Chlors.

Da diese Berechnung in der Regel für den Anfänger Schwierigkeiten bietet, so halte ich es für zweckmässig, ein Zahlenbeispiel anzuführen.

Man habe eine Verbindung von Chlor-, Iod und Bromkalium; man fällt diese mit einer überschüssigen, aber gemessenen Silberlösung von bekanntem Gehalt und bestimmt nach dem Abfiltriren den Silberüberschuss durch Iod wie § 40 angegeben. Man findet, dass zur Fällung des Iods, Chlors und Broms 0,6478 Grm. metallisches Silber verbraucht wurden. Das Gewicht des ausgewaschenen, getrockneten und geglühten Niederschlages von Chlor-, Iod- und Bromsilber betrage 1,041 Grm. Davon das Gewicht des darin enthaltenen metallischen Silbers 0,6478 Grm. abgezogen, gibt:

$$\begin{array}{r} 1{,}041 \\ -\ 0{,}6478 \\ \hline 0{,}3932 \text{ Grm.} \end{array}$$

als das Gewicht des Chlors, Iods und Broms zusammen.

In einer zweiten gleichen Portion habe man die Iodbestimmung nach § 39 ausgeführt und hierbei 0,127 Grm. Iod gefunden. Subtrahirt man das Gewicht desselben von dem Gesammtgewichte von Chlor, Iod und Brom, so ergibt der Rest:

$$\begin{array}{r} 0{,}3932 \\ -\ 0{,}127 \\ \hline 0{,}2662 \text{ Grm.} \end{array}$$

das Gewicht des Chlors und Broms zusammen.

Da nun 0,127 Grm. Iod 0,10797 Grm. Silber entsprechen, und die Gesammtsilbermenge im Chlor-, Iod- und Bromsilberniederschlage 0,6478 betrug, so ist das Gewicht des Silbers, welches als Chlor- und Bromsilber vorhanden ist:

$$\begin{array}{r} 0{,}6478 \\ -\ 0{,}10797 \\ \hline 0{,}53983 \text{ Grm.} \end{array}$$

Multiplicirt man dieses mit dem Factor 1,329, so erhält man das Gewicht des Chlorsilbers, welches aus der bekannten Silbermenge im Chlor-Bromsilber (0,539 Grm.) entstehen könnte. Das Product ergibt:

$$0{,}539 . 1{,}329 = 0{,}716 \text{ Grm. Chlorsilber.}$$

Da die Menge des Chlors und Broms . . . 0,2662 Grm.
die des damit verbundenen Silbers . . . . . 0,5398 Grm.
betrug,
so ist das Gewicht des Chlor-Bromsilbers . . = 0,8060 Grm.
Davon die entsprechende Menge Chlorsilber . = 0,716 Grm.
abgezogen, gibt = 0,0900 Grm.
Diesen Rest mit dem Factor 1,798 multiplicirt, gibt 0,1618 Grm. als das Gewicht des Broms, und zieht man dieses endlich vom

Gesammtgewichte des Chlors und Broms = 0,2662 Grm. ab, so erhält man:

0,2662
— 0,1618
0,1044 Grm. Chlor.

Auf diese Weise wurde also gefunden, dass in der gefällten Menge Chlor-, Iod- und Bromsilber

0,104 Grm. Chlor,
0,162 Grm. Brom,
0,127 Grm. Iod

enthalten waren, aus welchen Angaben sich die Gesammtmenge dieser Körper in der zu untersuchenden Lösung berechnen lässt. Im Anhange wird diese Berechnung in der Tabelle der constanten Factoren ebenfalls erörtert. Erwähnt sei noch, dass Chlor- und Bromsilber mittels Ammonflüssigkeit von 0,980, welche man mit Bromsilber digerirt und damit also gesättigt hat, getrennt werden können. Solches Bromsilberammon löst natürlich kein Bromsilber, wohl aber alles Chlorsilber auf, so dass man nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Bromsilberammon reines Bromsilber auf dem Filter behält. Da Bromsilber kaum in tausend Theilen Ammonflüssigkeit von 0,980 löslich ist, so würde ein CC. Waschflüssigkeit kaum 1 Mgr. Bromsilber zurücklassen, also keine bemerkenswerthe Fehlerquelle sein. Diese Trennung ist namentlich dann zu empfehlen, wenn die Mengen von Chlor und Brom sehr ungleiche sind und die Brombestimmung Hauptsache ist.

Wie aus Vorhergehendem leicht einzusehen, kann man fast alle Körper, welche durch Chamäleontitrirung quantitativ zu ermitteln sind, auch iodometrisch bestimmen. Dies ist um so weniger auffallend, als das Princip beider Verfahrungsarten, wie schon anfänglich bemerkt wurde, das der Reduction oder Oxydation des zu bestimmenden Körpers selbst oder eines mit ihm verbundenen ist. Demnach hat man bei Bestimmungen, welche auf Oxydations- oder Reductionsanalysen beruhen, in vielen, ja man kann sagen in den meisten Fällen die Wahl, ob man zur oxydimetrischen oder zur iodometrischen Bestimmung greifen will. Ich bemerke jedoch dazu, dass diese beiden Verfahrungsarten bei manchen Körpern Verschiedenheiten in ihrer Anwendung zeigen. So eignet sich z. B. die Iodometrie nicht zur Bestimmung von Eisenoxydulsalzen, weil letztere durch Iod nicht oxydirt werden; dagegen sind die Chamäleontitrirungen für die Bestimmungen der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes bei weitem nicht so empfeh-

lenswerth, als das iodometrische Verfahren. Aus diesem Grunde habe ich iodometrische Verfahren, welche sich weniger genau durch Chamäleontitrirung ausführen lassen, bei letzteren nicht beschrieben. So wurde z. B. die Bestimmung des Quecksilbers, welches sich nach beiden Principien quantitativ ermitteln lässt, bei der Iodometrie abgehandelt; weil diese Bestimmungsweise sich für Quecksilber besser als die Chamäleontitrirung eignet. Dagegen wurde die Chromsäurebestimmung unter den Chamäleontitrirungen besprochen, weil das analoge iodometrische Verfahren weniger bequem und genau ist.

Es verdient der Erwähnung, dass die genaue iodometrische Schwefelwasserstoffbestimmung auch die Ermittelung sehr kleiner Mengen von durch HS in saurer Lösung fällbaren Metallen gestattet. So habe ich in 10 Grm. essigsaurem Natron noch 3 Mgrm. Kupfer dadurch bestimmt, dass ich die Salzlösung mit einer gemessenen, titrirten Menge von schwachem HS-Wasser versetzte, und in der gebräunten Flüssigkeit nach Zusatz von Stärkelösung den HS-Ueberschuss iodometrisch ermittelte. Ebenso wie Kupfer lassen sich mehr oder minder gut auch Spuren von Blei, Wismuth, Cadmium, Antimon und Arsen bestimmen. Bei Gegenwart von Eisenoxyd kann das Resultat durch eine Eisenbestimmung mit Chamäleon in besonderer Probe corrigirt werden. Salpetersäure ist ohne Einfluss, wenn vorher mit essigsaurem Natron übersättigt wurde. Solche Spurenbestimmungen sind manchmal sehr erwünscht und gewichtsanalytisch auszuführen äusserst schwierig.

Ehe ich das Kapitel der Oxydations- und Reductions-Analysen verlasse, füge ich noch hinzu, dass man selbstverständlich ausser durch Iod und Chamäleon mit vielen anderen oxydirend oder reducirend wirkenden Stoffen, wie doppelt-chromsaurem Kali, Zinnchlorür, arseniger Säure u. s. w. eine ganze Reihe Analysen ausführen kann. Jedoch sind die grosse Oxydationsfähigkeit und Haltbarkeit der Chamäleonlösung und die ungemein deutlichen Endreactionen der Iodometrie Vortheile dieser Methoden, die bisher noch durch kein anderes Mittel erreicht wurden. Ueberdies aber ist es einleuchtend, dass durch Anwendung anderer Flüssigkeiten für die Oxydations- und Reductions-Analyseu der Kreis der Bestimmungen nicht mehr, als durch die Chamäleontitrirungen und die iodometrischen Verfahren erweitert werden kann; weil ja allen diesen Methoden dasselbe Princip zu Grunde liegt.

Vierter Abschnitt.

Fällungs-Analysen.

Schon im § 1 habe ich ausgesprochen, dass es für die Genauigkeit einer Maassmethode von wesentlichem Einfluss ist, ob sie eine deutliche, wo möglich farbige Endreaction gestattet oder nicht.

Dieser Punkt spielt namentlich bei den Fällungs-Analysen eine grosse Rolle.

Das Princip vieler Fällungsmethoden, d. h. die Fällung selbst, ist ganz zufriedenstellend. So wird wohl Niemand daran zweifeln, dass Baryt durch Schwefelsäure, Bleioxydsalze durch Chromsäure, Kupfer durch Schwefelnatrium ganz vollständig ausgefällt werden können. Welche Geduld gehört aber dazu, das jedesmalige Absetzen des Niederschlages abzuwarten, um zu prüfen, ob das Fällungsmittel noch eine Trübung erzeugt oder nicht? Ich habe früher a. a. O. ein Filter beschrieben, welches allerdings gestattet, diese Prüfung jeden Augenblick vorzunehmen, wodurch freilich viel Zeit erspart werden kann; dass aber dieses kleine Instrument die Vortheile einer farbigen Endreaction, wie sie z. B. bei der vortrefflichen Chlorbestimmung von Mohr (mit Silber und chromsaurem Kali) eintritt, nicht entfernt ersetzen kann, habe ich niemals bezweifelt.

Aus diesem Grunde halte ich nur dann eine neue Fällungsmethode für wirklich brauchbar, wenn sie ausser einer vollständigen Fällung auch eine bequeme, auf plötzliche Farbenerscheinung gestützte Beobachtung der beendigten Titrirung zulässt, oder mit einer Sättigungs- oder Oxydationsmethode (welche diese Bedingung erfüllen) leicht in Verbindung gebracht werden kann.

Viele Bestimmungen, welche durch Fällungs-Analyse ausgeführt werden, lassen sich oft besser mit anderen Methoden be-

werkstelligen. So ist es viel bequemer, die Barytbestimmung durch Fällung als Chromat und Ermittelung der Chromsäure, als mit Hilfe einer titrirten Schwefelsäure auszuführen. Ebenso ist die Schwefelsäure viel einfacher durch Fällung mit einer gemessenen Chlorbaryumlösung von bestimmten Gehalt und gleichzeitige Zersetzung des Chlorbaryumüberschusses mit kohlensaurem oder chromsaurem Alkali zu bestimmen; weil man dann nur nöthig hat, die im schwefelsauren Niederschlage gleichzeitig enthaltene Baryt- Carbonat- oder Chromatmenge nach den bekannten Methoden zu ermitteln, um die Quantität der Schwefelsäure zu berechnen.

So gibt es noch eine ganze Reihe von Fällungsmethoden, die, weil sie durch einfachere und genauere oxydimetrische oder Sättigungsmethoden ersetzt werden können, ganz überflüssig sind. Dies gilt namentlich von den Schwefelnatriummethoden. Denn alle damit bestimmbaren Metalle, als Zink, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Nickel, Kobalt, Silber lassen sich, wie wir bereits gesehen haben, auf andere Weise nicht blos für sich, sondern meist auch in Gegenwart anderer Metalle (was bei den Schwefelnatriumtitrirungen ganz unzulässig ist) sehr genau quantitativ ermitteln.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich von den älteren Methoden der Fällungs-Analysen nur die Cyanbestimmung von Liebig und die Silber- und Chlorbestimmung mit chromsaurem Kali von Mohr, nebst den sich darauf gründenden Methoden beschrieben. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure habe ich die vortreffliche Methode von Pincus mittelst Uran zu Grunde gelegt und hierauf die dadurch ganz zuverlässigen und scharfe Endreaction bietenden Methoden der Thonerde-, Magnesia- und Manganoxydulbestimmung basirt.

Die Bestimmung von Baryt und Schwefelsäure dagegen, so wie auch alle mit titrirtem Schwefelnatrium ausführbaren Methoden habe ich aus den erwähnten Gründen von dem Bereich der Fällungs-Analysen ausgeschlossen.

Es gewähren demnach alle im Folgenden beschriebenen Fällungs-Analysen eine deutliche farbige Endreaction, ohne weder Absetzenlassen noch Probefiltrationen zu erfordern.

§ 42.

Bestimmung von Chlor und Silber.

Wird eine neutrale oder schwach alkalische Silberlösung mit neutralem chromsauren Kali versetzt, so entsteht sogleich ein

prachtvoll dunkelrother Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd; mischt man aber eine Kochsalzlösung mit einfach chromsaurem Kali, so entsteht durch allmählig hinzugefügte Silberlösung nicht eher der dunkelrothe Niederschlag, als bis alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist. Auf diese Thatsache gründet Fr. Mohr die Bestimmung des Chlors in löslichen Salzen, welche durch chromsaures Kali in neutraler Lösung nicht gefällt werden.

Zur Ausführung dieses Verfahres wird die zu untersuchende Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Natron vollständig neutralisirt, so dass sie eher einen unbedeutenden Ueberschuss an Alkali, als an freier Säure enthält*), darauf werden 4—5 Tropfen einer Lösung von krystallisirtem, einfach-chromsauren Kali (im Verhältniss von 1:10 dargestellt) hinzugefügt und so lange mit Normal-, zuletzt mit Zehntel-Silberlösung titrirt, bis die bei jedesmaligem Zusatz der letzteren entstehende dunkelrothe Fällung bleibend ist. Die verbrauchte Silbermenge ist dann ein Maass für das durch sie gefällte Chlor, indem je 107,79 Gewichtstheile metallisches Silber 35,5 Gewichtstheilen Chlor entsprechen. Zur deutlichen Erkennung der rothen Nüance ist es zweckmässig, bei Lampenlicht zu arbeiten, oder wenigstens das Kochfläschchen, in dem die Fällung geschieht, in eine weisse Porzellanschale von doppeltem Durchmesser als das Fläschchen zu stellen.

Um das Chlor auf diese Weise in Chlormetallen bestimmen zu können, welche durch chromsaures Kali fällbar sind (wie Chlorblei, Chlorbaryum, Chlorwismuth u. s. w.), so fällt man diese heiss mit kohlensauren Alkalien, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Chlor, wie angegeben. Ueberhaupt dürfen bei diesem Verfahren nur die Alkalien und alkalischen Erden ausser Baryt in Lösung sein.

Es ist selbstverständlich, dass man sich der Umkehrung dieser Methode (wenn keine anderen Metalle zugegen sind) auch bei der Silberbestimmung bedienen kann, indem man ermittelt, welche Quantität einer neutralen Silberlösung erforderlich ist, um eine gemessene Menge Normal-Chlornatriumlösung zu sättigen. Die zu prüfende Silberlösung kommt also in die Bürette. Hatte man Silber als Chlorsilber abgeschieden, so wird dies durch Lösen in Ammon und Zusatz von Schwefelammonium in Schwefelsilber verwandelt, welches man dann in Salpetersäure löst und nach Abstumpfung der freien Säure (mit $KOCO^2$) misst, und in die Bürette bringt.

---

*) Ich kann in dieser Beziehung namentlich bei ammoniak-haltigen Lösungen es sehr empfehlen, dieselben durch kohlensaures Kali (in kleinem Ueberschuss) etwas alkalisch zu machen und darauf durch zugesetzte essigsaure Kalklösung die vollständige Neutralität herzustellen. Selbstredend müssen alle angewandte Reagentien chlorfrei sein.

Die für die Chlorbestimmung erforderliche Silberlösung kann auf folgende Weise bereitet werden. Man wäge 5,850 Grm. ($^1/_{10}$ Aequivalent) reines, schwach geglühtes Chlornatrium ab, löse dieses in einem Liter destillirten Wassers auf und normire darnach eine salpetersaure Silberlösung, welche im Liter $^1/_{10}$ Aequivalent chemisch reines salpetersaures Silberoxyd oder 16,997 Grm. $AgONO^5$ enthält, nach der eben beschriebenen Chlorbestimmungsmethode. Die Silberlösung wird in einer dunklen Flasche aufbewahrt. Beim Titriren müssen Ausgussbüretten angewandt werden.

§ 43.

Bestimmung der Säuren des Chlors in löslichen Salzen.

Wie man den oxydirenden Sauerstoff der Chlorsäuren bestimmen kann, ist bereits § 38 gezeigt worden. Soll aber ausserdem der Chlorgehalt ermittelt werden, so reducirt man dieselben mittelst chlorfreiem Eisenvitriol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, fällt darauf durch Kochen mit kohlensaurem Natron (welches ganz chlorfrei sein muss) das Eisen aus, filtrirt, und bestimmt im Filtrat den Chlorgehalt der Lösung, wie vorher angegeben.

§ 44.

Cyan-Bestimmung.

Das Cyan bildet, ebenso wie Chlor, Iod und Brom, mit den Silberlösungen Niederschläge von Cyansilber, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, nicht eher in cyanalkalimetallhaltigen Lösungen hervorgerufen zu werden, bis ein ganz bestimmter Theil des Cyans an Silber gebunden wurde. Wird daher eine Probesilberlösung zu einer Cyankaliumlösung titrirt, so bildet sich anfangs kein Niederschlag, und zwar so lange nicht, bis die Hälfte des Cyans der Verbindung an Silber abgegeben ist. Sobald dies aber stattgefunden hat, entsteht durch einen neuen Tropfen der Silberlösung in der cyanhaltigen Flüssigkeit sofort eine Trübung. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei Gegenwart von Chlor-, Iod- oder Brommetallen ein, indem die entsprechende Silberverbindung nicht eher gefällt wird, bis der neutrale Punkt erreicht ist.

Bei der Ausführung der Cyan-Bestimmung wird die cyankaliumhaltige Flüssigkeit mit etwas Chlornatrium versetzt und durch Zusatz von Kali alkalisch gemacht. Darauf titrirt man

von einer Normal-Silberlösung (welche aus salpetersaurem Silberoxyd bereitet werden kann*), so viel hinzu, bis sich beim Umrühren eine nicht verschwindende leichte Trübung der Flüssigkeit zeigt.

Man liest dann die verbrauchte Silbermenge ab, und berechnet darnach die Menge des in der Verbindung enthalten gewesenen Cyans nach der Formel:

$$2KCy + AgONO^5 = KCyAgCy + KONO^5.$$

Es entsprechen also 2 Aequivalente Cyan einem Aequivalent Silber; oder multiplicirt man die verbrauchte Menge metallischen Silbers mit 0,4816, so erhält man die in der untersuchten Lösung enthaltene Quantität Cyan.

Diese Methode ist auch bei der Cyan-Bestimmung in organischen Körpern, wie in Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser, anwendbar, nur dürfen nicht gleichzeitig Schwefelmetalle und Doppelcyanverbindungen vorhanden sein. Ist ersteres der Fall, so versetzt man die alkalische Lösung vor der Titrirung mit Zinkvitriol, filtrirt den Niederschlag, welcher aus Schwefelzink und überschüssigem kohlensauren Zinkoxyd besteht, ab und bestimmt im Filtrat das Cyan. Sind dagegen Doppelcyanverbindungen in Lösung, so müssen diese durch Kochen mit Quecksilberoxyd in kalischer Lösung zersetzt werden, worauf man abfiltrirt und nach Entfernung des im Filtrat befindlichen Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff nochmals filtrirt, den noch in der Lösung enthaltenen Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Zinkvitriol beseitigt, wieder filtrirt und in diesem Filtrat das Cyan bestimmt.

Bei den Cyan-Bestimmungen durch Silber ist noch zu bemerken, dass die Gegenwart der Metalle einen mehr oder weniger nachtheiligen Einfluss auf die Richtigkeit dieses Verfahrens ausübt. Dies gilt namentlich von Quecksilber-, Eisen- und Kobaltverbindungen, welche desshalb aus der cyanhaltigen Lösung vor der Bestimmung des Cyans entfernt werden müssen. Quecksilber kann zu diesem Ende durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden, Eisenverbindungen nach dem eben beschriebenen Verfahren der Zersetzung von Doppelcyanverbindungen entfernt werden; um aber in Kobalt-Doppelcyanverbindungen das Cyan bestimmen zu können, ist es am einfachsten, dass man die Verbindung in einer Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd glüht und

*) Diese Lösung kann durch Auflösen von 1,6997 Grm. reinen geschmolzenen salpetersauren Silberoxyds in einem Liter destillirten Wasser angefertigt werden, was die Bequemlichkeit für sich hat, dass jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit $^2/_{100}$ Aequivalent oder 5,2 Mgr. Cyan entspricht.

die Menge der dadurch ausgetriebenen Kohlensäure und des Stickgases nach Art der organischen Elementar-Analysen feststellt und daraus die Menge des Cyans berechnet.

§ 45.

Phosphorsäure-Bestimmung.

Die beste maassanalytische Phosphorsäure-Bestimmung ist die mittelst titrirter essigsaurer Uranoxydlösung.

Die Titrirungen werden in heissen essigsauren Lösungen vorgenommen; indem man so lange essigsaure Uranoxyd-Probelösung aus einer Quetschhahnbürette zu der phosphorsäurehaltigen essigsauren Flüssigkeit titrirt, bis ein Tropfen der letzteren mit einer auf einem Porzellanteller etwas ausgebreiteten kleinen Menge Ferrocyankaliumlösung eine dunkelrothbraune Färbung gibt. Die Menge der bis zu diesem Punkte verbrauchten Uranlösung ist das Maass für die zu ermittelnde Phosphorsäure.

Zur Darstellung der bei dieser Methode erforderlichen Probe-Uranoxydlösung geht man von einer leicht herstellbaren $^1/_{10}$-Normal-Phosphorsalzlösung aus. Das essigsaure Uranoxyd selbst wird durch Auflösen von gelbem Uranoxyd in Essigsäure erhalten.

Das Phosphorsalz $(NaONH^4OHO)PO^5 + 8aq$ ist leicht rein zu beschaffen. Die Krystalle ziehen weder Kohlensäure an, noch verwittern sie. Aus diesem Grunde ist es dem phosphorsauren Natron entschieden vorzuziehen und als Titersubstanz in hohem Grade empfehlenswerth.

Löst man 20,900 Grm. reines Phosphorsalz in einem Liter destillirten Wasser, so enthält diese Lösung pro CC. 7,1 Mgrm. PO^5, ist also $^1/_{10}$-normal.

Nach dieser $^1/_{10}$-Normal-Phosphorsalz- wird die Probe-Uranlösung genau in folgender Art eingestellt.

Man erwärmt 20 CC. der $^1/_{10}$-Phosphorsalzlösung, welche man aus einer Pipette in mit Essigsäure angesäuertes Wasser bringt, zum Sieden, nimmt vom Feuer und titrirt allmählig, zuletzt 5 tropfenweise, so viel Uranlösung hinzu, bis ein Tropfen der Masse mit Ferrocyankalium die vorhin erwähnte Reaction gibt. Hierauf setzt man noch 2 CC. $^1/_{10}$-Normal-Phosphorsalzlösung hinzu und titrirt dann mit der Uranlösung vorsichtig wieder bis zu der braunen Reaction. Die im Ganzen verbrauchte Uranlösung entspricht dann 22 CC. $^1/_{10}$-Phosphorsalzlösung. Sie ist demnach so zu verdünnen, dass sie genau mit der Phosphorsalzlösung übereinstimmt; d. h. dass jeder CC. Uranlösung 7,1 Mgrm. PO^5 entspricht, die Lösung also $^1/_{10}$-normal wird.

Bei den Titrirungen der Phosphorsäure verfährt man in gleicher Weise, wie bei der Titerstellung, und kann auch überstürzte Analysen durch 2 CC. $^1/_{10}$-Phosphorsalz, die natürlich dann abzuziehen sind, wie beschrieben, wieder in Ordnung bringen.

Ein unbedingtes Erforderniss bei allen Phosphorsäuretitrirungen mit Uran ist, dass die Lösung, welche die Phosphorsäure enthält, keine anderen Basen als die Alkalien, alkalische Erden und allenfalls Manganoxydul enthalten darf. Ferner dürfen keine unflüchtigen oder reducirend wirkenden organischen Säuren wie Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure und Ameisensäure, ebensowenig HS, SO^2, HI, oder die Arsensäuren zugegen sein. Endlich wirkt auch eine zu grosse Menge essigsaurer Salze schädlich auf die Endreaction. Solche störende Körper beseitigt man wie folgt:

Von den durch HS oder AmS fällbaren Metallen kann die Phosphorsäure durch diese Fällungsmittel getrennt werden. Die Trennung mit Schwefelammonium darf aber nicht vorgenommen werden, wenn Erden oder alkalische Erden zugegen sind, weil dadurch diese Basen mit der Phosphorsäure niedergeschlagen würden.

In diesem Falle kommt es darauf an, die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen. Diese Trennung ist an sich durchaus einfach, nur wird sie complicirter, wenn viel Thonerde und sehr wenig Phosphorsäure zu bestimmen sind, und man die Fällung der Thonerde in grösserer Menge wegen ihrer gallertartigen Beschaffenheit, welche das Filtriren und Waschen sehr erschwert, vermeiden will.

Unter viel Thonerde verstehe ich jede Menge, die $^1/_3$ Grm. Al^2O^3 übersteigt. Das Filtriren und Auswaschen von $^1/_3$ Grm. gefällter Thonerde gehört zwar auch nicht zu den Annehmlichkeiten einer Analyse; jedoch lässt sich bei nicht zu feinporigem Filtrirpapier eine solche Menge doch noch verhältnissmässig ziemlich rasch reinigen; grössere Quantitäten Thonerde dagegen können die Geduld eines Analytikers stark auf die Probe stellen.

Man begreift, dass es in sehr vielen Fällen, namentlich wenn die zu analysirende Substanz in fester Form vorliegt, sehr leicht ist, von vornherein nur so viel abzuwägen, dass der Thonerdegehalt der Probe entschieden weniger als $^1/_3$ Grm. beträgt.

Ja, man kann noch mehr sagen: da der höchste Thonerdegehalt aller natürlichen Gesteine ausser Korund, Diaspor und mancher Spinelle 70% nicht übersteigt und auch ausser reiner Thonerde oder deren Hydrat keine künstliche Thonerdeverbindung existirt, deren Al^2O^3-Gehalt 70% erreicht, so wird $^1/_2$ Grm. Substanz, welches man zur Analyse und zwar für den besonderen Zweck der Thonerdebestimmung abwägt, bei der Analyse selbst das vorher limitirte Thonerdequantum nicht überschreiten. Da

die plastischen Thone, welche verhältnissmässig am häufigsten von allen natürlichen Thonerdeverbindungen analysirt werden, stets weniger als 40% Thonerde enthalten, so kann von diesen 1 Gramm zur Analyse genommen werden; vorausgesetzt, dass man nicht vorher durch Glühen oder scharfes Trocknen ihren Wassergehalt entfernt oder sehr vermindert hat, in welchem Falle natürlich weniger zu nehmen wäre.

Erwähnt sei noch, dass schon die qualitative Analyse, die jeder quantitativen Untersuchung vorhergehen muss, annähernd darüber Aufschluss gibt, ob die Thonerdemenge beim Filtriren lästig werden könne, wenn man hierbei die Substanz abwägt. Hat man auf diese Weise alle Vorsichtsmaassregeln getroffen, um keinen zu bedeutenden Thonerdeniederschlag zu erhalten, so lässt sich die Phosphorsäure auf folgende Weise ziemlich leicht von Thonerde bei Gegenwart der Alkalien, alkalischen Erden, sowie Zink, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel, trennen.

Die kalte salzsaure Flüssigkeit, welche die genannten Körper enthält, wird zur Abstumpfung der freien Säure mit so viel kohlensaurem Natron versetzt, bis sich ein kleiner bleibender Niederschlag bildet, den man durch ein paar Tropfen Salzsäure wieder entfernt. Hierauf fügt man ein Körnchen unterschwefligsaures Natron hinzu, um das Eisen, falls es als Oxyd gelöst ist, in Oxydul zu verwandeln, was man daran erkennt, dass ein herausgenommener Tropfen von kohlensaurem Natron nicht braun, sondern fast weiss gefällt wird*). Dann setzt man essigsaures Natron im Ueberschuss hinzu und erhitzt zum Sieden. Es wird dadurch alle Thonerde und alle Phosphorsäure niedergeschlagen. Man löst den heiss ausgewaschenen Niederschlag in Natronlauge, kocht und setzt Barythydrat oder Chlorbaryum zu, wodurch alle Phosphorsäure abgeschieden wird. Den phosphorsauren Baryt löst man in Salzsäure, übersättigt mit essigsaurem Natron und bestimmt die Phosphorsäure mit Uran.

Enthält die salzsaure Flüssigkeit mehr Phosphorsäure, als die Thonerde binden kann, oder gar keine Thonerde, wohl aber die genannten Metalle (Zink, Eisen etc.), so verfährt man ebenso, setzt aber zur siedenden, essigsauren Lösung tropfenweise etwas Eisenchlorid, bis der sich dadurch bildende Niederschlag deutlich braun gefärbt ist. Der Niederschlag enthält dann, wenn Thonerde vorhanden war, alle Thonerde, alle Phosphorsäure, letztere zum Theil an Thonerde, zum Theil an Eisenoxyd gebunden. Man

*) Das unterschwefligsaure Natron hat von dem für diesen Zweck gebräuchlichen schwefligsauren Natron den Vortheil, dass es energischer reducirt, ohne dass es Schwefelsäure enthält oder solche gebildet wird. Letztere ist wegen der Mitfällung von Baryt etc. hierbei unbequem.

löst diesen (eisenhaltigen) Niederschlag in Salzsäure, reducirt ihn durch Kochen mit schwefligsaurem Natron, übersättigt dann mit Natron und filtrirt*). Aus dem Filtrat wird, falls es auch Thonerde enthält, die Phosphorsäure durch Chlorbarium gefällt und wie zuvor bestimmt.

Bei kleinen Thonerdemengen kann die Thonerde aus dem alkalischen Filtrat auch durch etwas Wasserglas gefällt werden. Das Filtrat enthält dann alle Phosphorsäure und kann unbeschadet der Anwesenheit von etwas Kieselsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Uebersättigung mit essigsaurem Natron durch Uran titrirt werden.

Sind kleine Mengen Phosphorsäure (voraussichtlich weniger als 10% des Thonerdegehalts) neben grossen von Thonerde zu bestimmen, so dass man gezwungen ist, mehr als $^1/_3$ Grm. Al^2O^3 in die Analyse zu bringen, so verfährt man bei Anwesenheit der vorhin genannten Basen wie folgt. Man reducirt in salzsaurer Lösung das Eisen zu Oxydul, fügt Aetzkali im Ueberschuss und soviel Schwefelkalium hinzu, dass dadurch Eisen, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel, wenn diese zugegen sind, in Schwefelmetalle verwandelt werden. Hierauf fällt man kochend durch Chlorbaryum die Phosphorsäure und durch Zusatz von kohlensaurem Natron auch den Barytüberschuss. Die alkalischen Erden werden dadurch gleichzeitig als kohlensaure Salze niedergeschlagen. Man filtrirt, löst den heiss gewaschenen Rückstand in Salzsäure und fällt in essigsaurer Lösung durch etwas Eisenchlorid alle Phosphorsäure aus. Der Niederschlag wird nach seiner Reduction in salzsaurer Lösung mittelst $NaOSO^2$, durch Natron zersetzt, und in dem alkalischen Filtrat die Phosphorsäure wie beschrieben bestimmt.

Sollen ganz unbedeutende Mengen Phosphorsäure in Gegenwart von viel Thonerde oder Eisenoxyd bestimmt werden, so kann man auch dieselbe aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung mit molybdänsaurem Ammon fällen. Die Flüssigkeit darf dabei nicht allzu sauer sein und muss auch die genügende Menge Molybdänsäure enthalten. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit sie an einem mässig warmen Orte stehen muss, wird filtrirt,

*) Enthält der Niederschlag keine Thonerde, so kann das resultirende alkalische Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure direct mit Uran titrirt werden, nur muss die darin enthaltene SO^2 durch Chlorwasser erst oxydirt werden; hätte man daher zur Reduction des Niederschlags Hyposulfit statt $NaOSO^2$ angewandt, so würde man hierbei Schwefelabscheidung haben. War dagegen in dem phosphorsäurehaltigen Niederschlage auch Thonerde enthalten, so dass die Fällung der Phosphorsäure aus der alkalischen Lösung durch Baryt erforderlich wird, so kann natürlich statt schwefligsaurem Natron Hyposulfit zur Reduction des Eisenoxydes angewandt werden.

Ammon gelöst) die Phosphorsäure heiss gefällt. Es muss wieder 24 Stunden warm absetzen gelassen werden, ehe man filtrirt. Nachdem der Niederschlag mit ammonhaltigem heissen Wasser ausgewaschen, wird er in Essigsäure gelöst und mit Uran die Phosphorsäure bestimmt. Man ersieht, dass die Anwendung des molybdänsauren Ammons, welche vielfach empfohlen wird, die Phosphorsäurebestimmung auf zwei Tage ausdehnt, während die vorher beschriebenen Methoden, ohne minder genau zu sein, in bei weitem kürzerer Zeit ausgeführt werden können

Sind Eisenoxyd und Phosphorsäure in solchem Verhältniss in einer Flüssigkeit, dass ersteres weit mehr als hinreichen würde, alle Phosphorsäure zu binden, so reducirt man wie beschrieben das Eisenoxyd zu Oxydul und fällt kochend durch essigsaures Natron unter Zusatz von Eisenchlorid alle Phosphorsäure. Es versteht sich wohl von selbst, dass man in dem erwähnten Falle statt Eisenchlorid auch etwas Chlorwasser oder Brom hinzusetzen kann, um einen Theil des Eisens in Oxyd zu verwandeln, welches die Phosphorsäure aufnimmt. Die Reduction hat überhaupt blos den Zweck, dass nicht alles Eisenoxyd mit der Phosphorsäure niedergeschlagen werde, weil Eisenoxyd bekanntlich sich schwer waschen und filtriren lässt. In jedem Falle muss aber der Eisenniederschlag, welcher die ganze Phosphorsäure enthält, deutlich braun und nicht weiss sein, sonst fehlt es an Eisenoxydsalz.

Von Chromoxyd trennt man die Phosphorsäure dadurch, dass man, unbeschadet ob alle die vorn genannten Körper zugegen sind oder nicht, mit Natron und Brom kocht, dann filtrirt und im neutralisirten Filtrat durch ammoniakalische Magnesiamixtur die darin enthaltene Phosphorsäure niederschlägt. Den Niederschlag löst man in Essigsäure und bestimmt durch Uranotitriruug alle Phosphorsäure. Die Chromsäure bleibt ungefällt.

Von Uranoxyd endlich trennt man die Phosphorsäure gerade so wie von Eisenoxyd, d. h. man reducirt in salzsaurer Lösung, aber nicht mit unterschwefligsaurem Natron, sondern mit Kupferspänen. Es scheidet sich dabei etwas phosphorsaures Uranoxydul ab. Ohne zu filtriren, giesst man von den Spänen ab, übersättigt mit Kali oder Natron und kocht. Alle Phosphorsäure kommt dadurch in Lösung, alles Uran nebst etwas Kupfer bleibt als Oxydul zurück. Die Uranrückstände können also auf diese Weise wieder brauchbar gemacht werden. Man hat nur nöthig, das in gleicher Weise erhaltene kupferhaltige Uranoxydul in Salzsäure zu lösen, durch HS das Kupfer auszufällen und zu filtriren. Das Uranchlorür wird im Filtrat mit Brom oxydirt und dann durch Kali das Uranoxyd abgeschieden. Nachdem dieses mit heissem essigsaurem Wasser ausgewaschen, wird es in Essig-

säure gelöst. Zur Trennung der Phosphorsäure von den am Eingange dieses § erwähnten Säuren sei folgendes erwähnt:

HS, SO^2, C^2O^3 und HI können durch Kochen mit Chlorwasser, bis aller Chlorgeruch verschwunden, zersetzt werden. Die Arsensäuren können aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. AsO^5 ist dabei aber erst durch Kochen mit $NaOSO^2$ in salzsaurer Lösung zu AsO^3 zu reduciren.

Von vielen organischen Säuren endlich kann die Phosphorsäure durch Fällung als Eisenoxydsalz in essigsaurer Lösung getrennt werden. Der Niederschlag wird dann in der bereits beschriebenen Weise zersetzt und von seinem Phosphorsäuregehalt befreit.

§ 46.

Thonerde-Bestimmung.

Die von mir aufgefundene und in der Zeitschrift für analytische Chemie 1865 1. Heft beschriebene Thonerde-Bestimmung basirt auf der Thatsache, dass essigsaure Thonerde von Phosphorsäure oder deren in Essigsäure löslichen Salzen ganz vollständig als $Al^2O^3PO^5$ abgeschieden wird.

Diese ganz richtige Grundlage ist auch in der hier zu erläuternden Modification beibehalten worden, nur habe ich das ursprüngliche Verfahren durch eine bequemere und deutlichere Endreaction verbessert.

Schon längst war ich, wenn auch vergeblich bemüht, einen Indicator, welcher die beendigte Titrirung durch eine deutliche Farbenerscheinung zu erkennen gibt, für die Thonerdebestimmung aufzufinden.

Das Beste, was ich in dieser Beziehung fand, war eine Brasilinlösung, welche Spuren freier Thonerde in einem filtrirten Tropfen durch deutliche Violettfärbung zu erkennen gibt. So fein und sicher die Reaction aber auch ist, so stellte sie mich doch nicht vollständig zufrieden; weil sie nur mit Hilfe der Filtration in Ausführung gebracht werden kann und darum natürlich viel mehr Geduld und Zeit in Anspruch nehmen muss, als eine einfache Tüpfelmethode.

Da aber alle Versuche, einen bequemen Indicator auf freie Thonerde zu finden, nur negative Resultate gaben, so verzichtete ich auf die Erkennung der Thonerde und suchte vielmehr die Phosphorsäure als einen Ueberschuss zu bestimmen.

Dies gelang nun in der That mit essigsaurer Uranlösung so vollkommen, dass dadurch die Thonerdebestimmung ebenso be-

quem und sicher, als die eben beschriebene Posphorsäurebestimmung ausführbar ist.

Das Verfahren meiner jetzigen Modification ist demnach folgendes:

Die zu bestimmende Thonerde wird in schwach essigsaure Lösung gebracht; darauf eine gemessene Menge $^1/_{10}$-Phosphorsalzlösung im Ueberschuss zugesetzt, und zum Sieden erhitzt. Danach wird in der Hitze durch Uranlösung der Phosphorsäure-Ueberschuss (ohne erst abzufiltriren) in der im vorigen § beschriebenen Weise ermittelt, von der angewandten Menge in Abzug gebracht und so die der Thonerde aequivalente Phosphorsäure gefunden.

Jeder CC. $^1/_{10}$-Phosphorsalzlösung, welchen die Thonerdelösung bindet, entspricht 5,14 Mgrm. Al^2O^3.

Diese Thonerdebestimmung endet also mit einer Phosphorsäurebestimmung und kann darum ebenso bequem wie diese ausgeführt werden. Die Resultate, welche ich damit erhielt, waren in hohem Maasse zufriedenstellend; namentlich aber ist es die grosse Bequemlichkeit in der Ausführung, durch welche dieses Verfahren mein früheres ganz entschieden übertrifft und es der Phosphorsäure-Bestimmung durch Uran an die Seite stellt.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass bei der Thonerdebestimmung alle die im vorigen § beschriebenen Körper, welche die PO^5-Bestimmung benachtheiligen, ebenfalls auszuschliessen sind.

War Thonerde von Phosphorsäure getrennt worden, so kann sie in der vom phosphorsauren Baryt abfiltrirten, kalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Uebersättigen mit essigsauren Natron direct bestimmt werden.

Schliesslich sei erwähnt, dass phosphorsaure Thonerde in essigsaurer Thonerde, ebenso auch in Ammon merklich löslich ist; in einem Ueberschuss von Phosphorsalz (resp. freier Phosphorsäure in essigsaurer Lösung) ist sie dagegen unlöslich. Letzterer Fall tritt bei der Bestimmung ein. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist, sobald derselbe in einer Lösung, welche Phosphorsäure im Ueberschuss enthielt, entstanden war, stets $Al^2O^3PO^5$, gleichviel ob gekocht wurde oder nicht. Ist dagegen Thonerde im Ueberschuss, so hat namentlich in der Wärme der Niederschlag eine basischere Zusammensetzung. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man mit Ammon übersättigt.

Bei den für die Bestimmung einzuhaltenden Umständen hat daher der Niederschlag stets die normale Zusammensetzung, welche eine zuverlässige Berechnung gestattet.

Dass essigsaures Uranoxyd phosphorsaure Thonerde nicht zersetzt, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man

phosphorsaure Thonerde in verdünnter Essigsäure kocht und ein paar Tropfen essigsaure Uranlösung zufügt. Selbst nach einer Viertelstunde wird man durch Zusatz von etwas Ferrocyankaliumlösung die rothe Reaction beobachten, was natürlich nicht der Fall wäre, wenn das Uran das Thonerdesalz zersetzt, oder die Essigsäure dem Niederschlage Phosphorsäure entzogen hätte.

§ 47.

Magnesia- und Manganbestimmung.

Beide Basen können aus ammoniakalischer, salmiakhaltiger Lösung durch phosphorsaures Natron in der Wärme sehr vollständig als $2MgO, NH^4O, PO^5 + 12aq$ u. $2MnO, NH^4O, PO^5 + 2aq$ niedergeschlagen werden. Der Manganniederschlag wird erst durch Kochen gut krystallinisch, weshalb ein längeres Sieden bei der Fällung zweckmässig ist. Der Magnesianiederschlag muss mehrere Stunden absetzen gelassen werden.

Löst man diese Niederschläge nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem heissen Wasser in verdünnter Salzsäure, übersättigt mit essigsauren Natron und titrirt die Phosphorsäure durch Uran, so bestimmt jedes Atom Phosphorsäure 2 Atome Mangan oder Magnesia.

Das Manganoxydul ist bei der Phosphorsäurebestimmung durch Uran, wie ich mich überzeugt habe und bereits früher bemerkte, ganz ohne Einfluss auf die Ferrocyankaliumreaction; nur ist es wichtig, dass das dazu angewandte Ferrocyankalium möglichst frei von der Ferridverbindung sei.

Zweiter Theil.

Trennungs-Methoden

für

maassanalytische Bestimmungen.

Einleitung.

Wir haben im vorigen Theile gesehen, wie man die einzelnen Körper auf maassanalytischem Wege bestimmen kann, wenn sie von anderen Substanzen, welche diese Bestimmung beeinflussen, bereits getrennt sind. Wie solche Trennungen vorgenommen werden können, sollen die in diesem Theile beschriebenen Methoden auseinandersetzen.

Da die Anzahl der analytischen Trennungsmethoden im Allgemeinen eine überaus grosse ist, so sind in Folgendem nur diejenigen Verfahren angegeben, welche für speciell maassanalytische Zwecke mir am geeignetsten scheinen und sich durch Genauigkeit und Einfachheit auszeichnen.

Bei der Beschreibung der Trennungsmethoden habe ich die Körper in gewisse Gruppen gebracht, und zuerst besprochen, wie die einzelnen Gruppen, und dann, wie die Körper jeder Gruppe von einander geschieden werden können. Der erste Abschnitt dieses Theiles umfasst die Trennung der metallischen, der zweite die der nicht-metallischen Verbindungen.

Nicht immer ist es nothwendig, den zu bestimmenden Körper von Körpern anderer Gruppen zu scheiden, sondern in vielen Fällen lässt sich derselbe ohne vorherige Trennung quantitativ ermitteln. So sahen wir im vorigen Theile, dass sich Eisenoxydul-Verbindungen bei Gegenwart aller nicht oxydirend oder reducirend wirkenden Körper durch Chamäleontitrirung bestimmen lassen; dass man die schweflige Säure eben so gut für sich als bei Anwesenheit von Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure iodometrisch ermitteln und dass man die Menge des Chlors in einem löslichen Chlormetall auch bei Gegenwart von schwefelsauren, salpetersauren, essigsauren Verbindungen durch Silbertitrirung feststellen kann. Es geht daraus hervor, dass Trennungen nur dann vorzunehmen sind, wenn solche Substanzen mit dem zu bestimmenden Körper in Lösung sind, welche seine Bestimmung beeinträchtigen oder verhindern.

Die in diesem Theile aufgeführte Gruppeneintheilung der Körper soll daher dazu dienen, um vorzunehmende Trennungen in möglichst übersichtlicher Weise darzustellen und eine Anleitung zur quantitativen Untersuchung complicirter Verbindungen zu geben. Ausserdem werde ich aber darthun, wie die Bestimmung mehrerer Körper auf maassanalytischem Wege auch ohne vorhergehende Gruppentrennung derselben sich ausführen lässt.

Man wird mithin nur dann eine strenge Gruppentrennung vorzunehmen nöthig haben, wenn die Umstände dieselbe unerlässlich machen, was jedoch ziemlich selten der Fall ist.

Erster Abschnitt.

Trennung der Verbindungen der Basen von einander.

§ 48.

Ueberführung der zu trennenden unorganischen Körper in lösliche Form.

Bei allen maassanalytischen Bestimmungen kommt es zuvörderst darauf an, dass der zu untersuchende Körper in Lösung sei. Da aber nicht alle Substanzen in Wasser löslich sind, so muss man sich häufig verschiedener Hülfsmittel, den Körper in Lösung zu bringen, bedienen. Viele in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Körper werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte oder concentrirte Salzsäure vollständig aufgelöst, so namentlich die phosphorsauren, arsensauren und kohlensauren Salze und fast alle basischen Silicate (unter Abscheidung von Kieselsäure), ferner viele Metalle und deren Schwefelverbindungen, so wie Metalloxyde, basische Verbindungen u. dgl. m. Andere Substanzen werden besser durch Salpetersäure gelöst, so namentlich fast alle Schwefelmetalle und einige Metalle, welche durch Salzsäure nicht oder nur unvollständig gelöst werden können, wie Silber, Blei, Quecksilber etc. Noch Andere werden weder durch Salzsäure, noch durch Salpetersäure, dagegen vollständig durch eine Mischung beider Säuren (Königswasser) gelöst. Dies gilt beispielsweise von metallischem Platin, Gold, Schwefelquecksilber und einigen anderen Sulfiden. Statt Königswasser kann man häufig Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali mit demselben Erfolge anwenden.

Eine nicht unbedeutende Anzahl Stoffe werden jedoch durch keines dieser Mittel in Lösung gebracht; dahin gehören viele Silicate und Aluminate; ferner Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd,

Zinnsäure (wenn letztere stark geglüht worden oder krystallisirt sind), schwefelsaurer Baryt, die Haloidverbindungen des Silbers etc. Um auch diese Körper zum Zweck ihrer Trennung oder Bestimmung in lösliche Form zu bringen, wendet man die Methode des Aufschliessens auf trockenem Wege an, welche folgendermassen ausgeführt wird.

Man mengt die sehr fein geriebene oder gebeutelte Substanz mit ihrem drei- bis vierfachen Gewichte kohlensauren Natrons oder besser einer Mischung von gleichen Theilen kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, trägt die Masse in einen Platintiegel, oder, falls dieselbe solche Körper enthält, welche Platin angreifen (leicht schmelzbare Metalle, Schwefel, Arsen etc.), in einen Porzellantiegel ein, und schmilzt dieselbe so lange über einem Bunsen'schen Gasbrenner oder über einer Berzeliuslampe mit doppeltem Luftzug, bis die Masse ruhig fliesst.

Nach dem Erkalten bringt man die Masse nebst dem Tiegel in ein mit wenig heissem destillirten Wasser gefülltes Becherglas, nimmt, sobald sich die Schmelze erweicht hat, den Tiegel heraus, spritzt die noch anhaftenden Theilchen mit destillirtem Wasser von demselben ab, und filtrirt die im Becherglase befindliche Flüssigkeit. Das Filtrat wird mit Salzsäure, der ausgewaschene Niederschlag, nachdem er in ein Becherglas gebracht wurde, mit Salpetersäure angesäuert. Wenn im Niederschlage regulinische Metalle zugegen wären, so können letztere mechanisch von der Schmelze getrennt und weiter untersucht werden.

In vielen Fällen ist es nicht nöthig, den unlöslichen Theil der Schmelze abzufiltriren, sondern man kann die ganze im Becherglase befindliche Masse in Salzsäure lösen. Das Abfiltriren ist dagegen unerlässlich, wenn der ungelöste Theil der Schmelze mit dem gelösten bei Zusatz von Salzsäure sich derartig zersetzt, dass eine in Säuren unlösliche Verbindung gebildet wird (wie bei Aufschliessung von schwefelsaurem Baryt durch kohlensaures Natron).

Es wurde vorhin erwähnt, dass alle durch Salzsäure direct unaufschliessbaren Silicate durch Schmelzen mit ihrem 3—4fachen Gewichte wasserfreien kohlensauren Natrons oder noch besser mit einer Mischung gleicher Aequivalente von $NaOCO^2$ und $KOCO^2$ aufgeschlossen werden können. Enthalten aber solche Silicate Alkalien, so müsste zu deren Bestimmung das Aufschliessen durch Schmelzen mit Baryt oder Kalk oder, was noch besser geht, mit 3 Theilen Chlorcalcium und $^1/_2$—1 Theil Aetzkalk erfolgen. Nun sind aber, wie bekannt, sowohl freie als auch die Chloralkalien, welche bei diesen Methoden gebildet werden, in hoher Hitze merklich flüchtig, und da bei den Aufschliessungen mit alkalischen Erden ein starkes und anhaltendes Glühen nothwendig wird, so

können dadurch leicht Alkalien verflüchtigt werden. Es müssen deshalb namentlich bei geringem Alkaligehalt solcher Silicate Aufschliessungsmethoden, welche geringere Hitzegrade erfordern, in Anwendung kommen.

Fr. Mohr hat in seinem höchst geistvollen, ja classisch zu nennenden Werke „Geschichte der Erde" auf das Bestimmteste nachgewiesen, dass mit Ausnahme der wenigen, als Eruptivproducte vorhandener oder bereits erloschener Vulkane auftretenden Gesteine, sämmtliche Silicate unserer Erde auf nassem Wege gebildet worden sind, indem alle nicht geschmolzenen oder stark erhitzt gewesenen Silicate beim Glühen eine Einbusse ihres specifischen Gewichts erleiden und viele saure Silicate wie Basalt, freie Basen wie Magneteisen enthalten. Diese höchst wichtige geologische Thatsache ist auch, wie wir gleich sehen werden, für die Mineral-Analyse von Bedeutung.

Die Silicate sind im Allgemeinen nur dann mit Säuren aufschliessbar, wenn das Verhältniss der Atome SiO^2 zu den Basen sich wie 1:1 verhält; das heisst, wenn es Monosilicate sind. Bei einer grossen Anzahl Silicaten, den Zeolithen, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, spielt dieses ebenfalls die Rolle einer Base. So ist z. B. Analcim, welcher die Zusammensetzung $NaO, Al^2O^3, 2HO\,4SiO^2$ hat, ein Monosilicat, denn er enthält auf 4 Aequivalente SiO^2: 1 Aeq. $NaO + 1$ Aeq. $Al^2O^3 + 2$ Aeq. HO; zusammen also 4 Aequivalente Basen. In Folge dessen ist auch fein geriebener Analcim durch Salzsäure leicht aufschliessbar. Glüht man ihn aber, so gehen 2 Aequivalente HO weg und aus dem Monosilicat wird ein $^2/_1$ oder Bissilicat, welches, wie alle Bissilicate, von Säuren nicht oder nur unerheblich angegriffen wird. Ebenso wird der durch Salzsäure leicht zersetzbare Chabasit $(KO, NaO, CaO)Al^2O^3, 6HO, 4SiO^2$ nach dem Glühen von dieser Säure nicht aufgeschlossen; weil er durch die Hitze von einem $^1/_2$-Silicat in ein Bissilicat verwandelt wurde.

So kann man allgemein sagen, dass alle Mineralien, welche, wie die meisten Zeolithe, durch Glühen in saure Silicate verwandelt, auch dadurch von Säuren unangreifbar werden; wogegen solche basische Silicate (wie die Granatgruppe), welche grosse Härte besitzen und darum nicht durch Säuren aufschliessbar sind, im Glühen aber basisch bleiben, dadurch auch leichter aufschliessbar gemacht werden können. Dies berücksichtigend, können viele an Alkalien arme Gesteine der Aufschliessung durch alkalische Erden überhoben werden.

Hätte man irgend ein basisches und von Salzsäure nicht zersetzbares Silicat, z. B. den Lepidolith (das Hauptmaterial für die Lithiongewinnung) auf seinen Alkaligehalt zu prüfen, so braucht derselbe nur stark und anhaltend geglüht zu werden, um sich dann

mit Leichtigkeit durch Salzsäure aufschliessen zu lassen. Auf diese Weise erhält man ohne Verlust alle im Lepidolith enthaltenen Alkalien in Salzsäure gelöst, was deren weitere Bestimmung wesentlich erleichtert. Ebenso kann den granatartigen Mineralien, wie Epidot, Wernerit, Glaucolith, Idokras, Axinit, Granat, Turmalin etc., so wie den meisten Glimmern nach dem Glühen ihr Alkaligehalt durch Säuren entzogen werden. Die Methode ist also zur Bestimmung der Alkalien in allen Silicaten, welche nicht mehr SiO^2 enthalten als dem Monosilicat entspricht, besonders empfehlenswerth.

Der Hauptgrund dieses Verhaltens liegt darin, dass die Kieselsäure in allen nicht im Feuer entstandenen Silicaten durch Glühen in einen specifisch leichteren und weniger dichten Zustand übergeht. Wird also ein basisches Silicat, welches nur vermöge seiner Cohäsion dem Angriff der Säuren Widerstand leistet, durch das Glühen in einen minder festen Zustand gebracht, so wird es von den Säuren mit Leichtigkeit zersetzt.

Aber auch die sauren Silicate verlieren, wenn (wie fast alle natürlichen Mineralien) nicht im Feuer entstanden, durch Glühen an Dichtigkeit; trotzdem widerstehen sie auch dann noch wie alle Bissilicate sehr energisch der Zersetzung durch Salzsäure. Dagegen wirkt concentrirte Schwefelsäure in der Siedehitze auf geglühte Bissilicate in der Regel weit mächtiger ein, als vor dem Glühen, so dass nachher oft ein völliges Aufschliessen gelingt. So wird auch der Kaolin, dessen Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $Al^2O^3 2SiO^2$ dargestellt werden kann, nach mässigem Glühen schon von mittelstarker Schwefelsäure vollständig zersetzt. Nach heftigem Glühen dagegen wird derselbe noch viel schwerer, als das ungeglühte Mineral von der Säure angegriffen. Diese letztere Eigenschaft beruht darauf, dass Thonerde sowie alle übrigen Sesquioxyde (Eisenoxyd, Chromoxyd, Ceroxyd etc.) durch heftige Hitze sich zusammenziehen, also dichter werden, und darum der Auflösung durch Säuren einen sehr bedeutenden Widerstand entgegenstellen, während Kieselsäure, wie schon erwähnt, durch Glühen an Dichtigkeit verliert, mithin also auch ihre Verbindungen aufgelockert und dadurch leichter zersetzt werden können. Wird daher Kaolin schwach geglüht, so tritt nur jene, die Aufschliessung begünstigende Auflockerung ein, wogegen bei starkem Glühen die Thonerde sich bedeutend zusammenzieht und dadurch die Zersetzbarkeit durch Säuren erschwert.

Alle diese Hilfsmittel sind bei der Bestimmung der Alkalien in basischen Silicaten zu berücksichtigen.

Um in alkalihaltigen Bis- und Trissilicaten, welche sich auch nach dem Glühen durch Salzsäure nicht vollständig zersetzen

lassen, wie Feldspath, Basalt etc. werden folgende beiden Wege zur Bestimmung der Alkalien angewandt.

Man übergiesst das Mineral in einer Platinschale mit Flusssäure und Schwefelsäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne, wobei man natürlich die der Gesundheit höchst nachtheiligen Flusssäuredämpfe durch Einsetzen der Schale in einen mit Asphalt bestrichenen Holzkasten, welcher mit einem bleiernen Abzugsrohre zur Ableitung der Dämpfe versehen ist, beseitigen muss.

Durch diese sehr lästige Operation erhält man schliesslich die Alkalien als schwefelsaure Salze in Lösung, während alle Kieselsäure als $HFlSiFl^2$ verflüchtigt wird. Eine andere, minder gefährliche, aber ebenfalls unbequeme Methode besteht darin, das fein geriebene, am besten gebeutelte Silicat mit ganz concentrirter Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen, in ein Metallrohr eingelegten Glasröhre auf etwa 200 Grad zu erhitzen. Dieses Verfahren, welches auch zur Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten Anwendung findet, das aber durch das bequemere Aufschmelzen mit Borax ersetzt werden kann, ist wegen der Anwendung von Glas nicht besonders empfehlenswerth, weil letzteres fast immer an die Schwefelsäure etwas Alkali abgibt, es sei denn, man könnte sich ein kali- und natronarmes Glas, welches hier und da gefertigt wird, verschaffen.

Ausser diesen beiden Methoden ist dann noch die bereits erwähnte Aufschliessungsmethode mit Baryt oder Kalk in Gebrauch. Dieselbe bewirkt aber bei der erforderlichen sehr hohen Temperatur fast immer eine Verflüchtigung der Alkalien und ist darum nicht zu empfehlen.

Alle diese Uebelstände lassen sich aber leicht durch eine doppelte Aufschliessung umgehen. Schmilzt man ein Silicat, welches Kali und Natron enthält, einmal mit seinem 3—4fachen Gewicht kohlensauren Natrons (welches ganz kalifrei sein muss und am besten aus dem doppeltkohlensauren Salz dargestellt wird) so kann man bei der Analyse alles Kali bestimmen. Schmilzt man dann eine gleiche Menge mit dem 4fachen Gewicht aus Weinstein bereitetem natronfreien kohlensauren Kali, so lässt sich beim Verlauf der Analyse dann alles Natron bestimmen.

Es sei hierbei bemerkt, dass, um grosse Mengen von Kali von kleinen von Natron zu trennen, man die beiden Alkalien am besten mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, dann die Salzmasse in wenig heissem Wasser löst und nachdem man soviel natronfreien essigsauren Kalk*) zugesetzt hat, als die Mineralprobe

*) Man prüft dies durch Glühen des Salzes im offenen Platintiegel. Nachdem so alle Essigsäure verbrannt, wird der Rückstand mit kohlensaurem Ammon befeuchtet und nochmals gelinde geglüht. Mit destillirtem Wasser angefeuchtet, darf er dann, auf rothes Lakmuspapier gelegt, keine bemerkenswerthe Bläuung hervorbringen.

wog, dem Ganzen das 3—4fache Volumen 95%igen Alkohol hinzugefügt. Es wird dadurch fast alles Kali nebst dem Kalk als schwefelsaures Salz niedergeschlagen, während alles Natron mit sehr wenig Kali als essigsaures Salz in Lösung bleibt.

Um grosse Mengen von Natron von wenig Kali zu trennen, verwandelt man in Chloride und fällt das Kali als Weinstein nach § 10.

Man ersieht, dass bei dieser Aufschliessungsmethode auch gleichzeitig die Ermittelung der anderen Basen vorgenommen werden kann; doch ist im Allgemeinen für letztere die Aufschliessung mit kohlensaurem Kalinatron die empfehlenswertheste, weil sie am leichtesten von Statten geht. Enthält ein Silicat nur eines der beiden Alkalien, so ist natürlich blos eine Aufschliessung mit dem kohlensauren Salz des anderen Alkalis erforderlich.

Bei den Aufschliessungen der Silicate ist die Regel, Platintiegel zu benutzen; enthält aber das Silicat solche Körper, welche eine Durchlöcherung des Tiegels befürchten lassen (Arsen und leicht schmelzbare Metalle), so muss ein Porzellantiegel angewandt werden. Sollte dieser von den kohlensauren Alkalien (namentlich dem schwerer schmelzbaren Kali) merklich angegriffen werden, so bleibt nichts übrig, als einen Silbertiegel oder, was bei der blossen Bestimmung der Alkalien ebenso gut ist, einen leichten eisernen Tiegel zu benutzen. Aus letzterem muss dann die Masse blos durch kochendes Wasser, nicht aber durch Säuren entfernt werden, was am besten gelingt, wenn man den Tiegel sammt Inhalt in kochendem Wasser längere Zeit verweilen lässt und dann mit einer Zange unter Abspritzen herausnimmt.

In dieser Weise können alle Silicate, welche nicht durch Säuren leicht zersetzbar sind, aufgeschlossen werden. Ebenso lassen sich auch fluorhaltige Silicate zersetzen, dagegen muss Flussspath mit dem 4fachen Gewicht kohlensauren Natrons unter Zusatz von ebenso viel Kieselsäure, als die Substang wog, geschmolzen werden, um dann alles Fluor in Lösung zu erhalten. Kryolith lässt sich schon im feingeriebenen Zustande durch längeres Kochen mit Kalkmilch so zersetzen, dass alles Fluor an Kalk gebunden wird und nach dem Ansäuern des ausgewaschenen Niederschlags mit Essigsäure, als Fluorcalcium zurückbleibt und gewogen werden kann.

Die Spinelle, der Gahnit, der Korund, sowie geglühte Sesquioxyde, wie Al^2O^3, Fe^2O^3 etc., werden von kohlensauren Alkalien nur sehr wenig angegriffen. Besser gelingt die Aufschliessung mit Aetzkali im Silbertiegel, welche Methode namentlich auch für Titansäure und Zinnerz empfehlenswerth ist. Am leichtesten werden die vorgenannten Stoffe aber durch Schmelzen mit dem 4fachen Gewicht wasserfreiem Borax aufgeschlossen. Der-

selbe wirkt noch energischer als das für gleichen Zweck empfohlene, aber in der Anwendung unangenehme doppeltschwefelsaure Kali.

Aus der in Salzsäure gelösten Schmelze kann die Borsäure durch Abdampfen mit Alkohol und Salzsäure genügend vollständig entfernt werden. Statt Borax kann auch ebensoviel entwässerte Borsäure angewandt werden.*)

Um solche Körper, welche sich durch Säuren nicht auflösen lassen, sich aber beim Erhitzen verflüchtigen, wie Schwefel, Arsen und einige ihrer Verbindungen, in Lösung zu bringen, werdendieselben in einem Porzellantiegel mit 3 Theilen Kalisalpeter und 2 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen, wodurch sie zu den als Alkalisalze unflüchtigen Säuren oxydirt werden.

Dasselbe Verfahren ist auch zur Aufschliessung des Chromeisensteins, dessen Chromoxyd dadurch in Chromsäure übergeht, zu empfehlen.

Zur Aufschliessung sehr schwer durch Säuren oxydirbarer Schwefel- und Arsenmetalle, wie Kupferkies, Schwefelkies, Speiskobalt etc., hat sich mir folgende Mischung sehr gut bewährt. Auf 1 Gewichtstheil Mineral wägt man 4 Gewichtstheile $KOClO^5$, 3 Theile $NaOCO^2$ und 2 Theile NaCl ab, mischt alles gut durcheinander und erhitzt das Gemenge in einem Porzellantiegel langsam zum Glühen. Sobald die Masse ohne Schäumen fliesst, lässt man erkalten, und behandelt dann entweder die ganze Schmelze mit Salzsäure, oder kocht die Alkalisalze erst mit Wasser aus.

Die Methode hat den Vortheil, dass man in der späteren Lösung keine Salze der Stickstoffsäuren, sondern nur Chloride und Sulfate behält, welche nicht wie jene bei einigen Manipulationen, wie Einleiten von HS, Fällungen durch chromsaure oder oxalsaure Salze, Titrirungen mit Iod etc., hinderlich sind. Ausserdem wird aber der Schwefel selbst in mässig fein geriebenem Mineral sehr rasch und auf das Vollständigste oxydirt, während bei der sonst üblichen Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser, welche sehr lästig ist, dies häufig nur durch öfteres Verdampfen zur Trockne sich bewerkstelligen lässt. Auch wird durch Salpetersäure in der Regel nur ein Theil des Schwefels oxydirt, während der übrige als zusammengeballte Flocken zurückbleibt und dadurch seine Bestimmung sehr erschwert.

Liegt ein arsen- oder antimonreiches Mineral vor, so thut man gut, die Menge des im Schmelzgemisch enthaltenen kohlensauren Kalis zu verdoppeln, so dass auf 1 Theil Mineral 6 Theile

*) Das Aufschliessen mit Borax ist für saure Silicate wenig zu empfehlen; dagegen eignet es sich zur Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, alsdann muss aber der Schmelzprozess im Platintiegel unter Ueberleiten von Kohlensäure durch den Porzellandeckel geschehen.

$NaOCO^2$, 4 Theile $KOClO^5$ und 2 Theile NaCl angewandt werden. Statt des kohlensauren Natrons kann auch ein nach gleichen Aequivalenten zusammengesetztes Gemisch von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron in entsprechender Menge angewandt werden. (Geglühtes Seignette-Salz).

Bemerkenswerth ist, dass in vielen, namentlich negativen Schwefelmetallen auch durch Kochen mit Aetzkalilauge unter Einleiten von Chlor oder allmähligem Zusatz von Brom der Schwefel vollständig zu SO^3 oxydirt werden kann. Für das Schwefelarsen, Schwefelantimon und namentlich für das flüchtige Schwefelquecksilber ist dieser Weg ganz besonders zu empfehlen, weil diese Körper beim Schmelzen mit Oxydationsmischungen sehr zum Detoniren geneigt sind und diese Methode auf nassem Wege nicht die Unannehmlichkeiten, wie die Oxydationen mit Salpetersäure, Königswasser oder Salzsäure mit chlorsaurem Kali besitzt.

Ist in Arsen- oder Antimonmetallen die Bestimmung des Schwefels Nebensache und handelt es sich vielmehr darum, das Arsen oder Antimon von anderen Metallen zu scheiden, so thut man am besten, das Mineral mit 3 Theilen kohlensauren Natrons und 3 Theilen Schwefelblumen zu schmelzen.

Laugt man die Schmelze dann mit Wasser aus, so geht alles Arsen, Antimon oder auch Zinn als Sulfosalz in Lösung, während die übrigen Metalle als Schwefelverbindungen ungelöst zurückbleiben und dann durch Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali oder besser durch Schmelzen mit der vorgenannten Oxydationsmischung oxydirt werden können.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösung können daraus Arsen, Zinn und Antimon als Schwefelverbindungen gefällt und, wie später beschrieben wird, bestimmt werden.

Dieses Verfahren hat die Annehmlichkeit, dass der Porzellantiegel von der Schmelze nicht im Mindesten angegriffen und durch dieselbe gleichzeitig eine sehr genaue Trennung der genannten 3 Körper von den übrigen Metallen bewirkt wird.

Dies sind etwa die Wege, welche zur Aufschliessung unlöslicher Körper eingeschlagen werden können; über die Wahl der anzuwendenden Methode für den speciellen Fall, wird die qualitative Voruntersuchung das richtigste Urtheil abgeben.

§ 49.

Eintheilung der Metalle in Gruppen und Trennung der letzteren von einander.

Bei der Gruppeneintheilung der Metalle lege ich das gebräuchliche Princip des Verhaltens der Lösungen von Metallsalzen

gegen Schwefelwasserstoff zu Grunde, weil dadurch die einfachsten und zugleich genauesten Trennungen der Gruppen von einander ermöglicht werden.

Nach ihrem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff zerfallen die Metalle in folgende 3 Hauptclassen:

1) in solche, welche durch Schwefelwasserstoff gar nicht,
2) in solche, welche nur in alkalischer Lösung vollständig, und
3) in solche, welche auch aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Diese 3 Hauptclassen zerfallen in 6 Gruppen; und zwar die Glieder der ersten Hauptclasse: in Metalloxyde, welche durch kohlensaures Ammoniak in der Siedehitze vollständig aus ihren Salzen gefällt werden, und in solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Bei den Gliedern der zweiten Hauptclasse unterscheidet man Metalle, welche durch Schwefelammonium als Schwefelverbindungen gefällt, und andere, welche durch dieses Fällungsmittel als Oxyde abgeschieden werden. Die Metalloxyde der dritten Hauptclasse endlich sind enweder als Schwefelmetalle vollständig in Schwefelalkalien löslich, oder darin unlöslich.

Fasst man dies zusammen, so gruppiren sich die wichtigeren Metalle folgendermassen:

I. durch Schwefelwasserstoff unfällbar.		II. nur in alkal. Lösung durch HS fällbar		III. auch in saurer Lösung durch HS fällbar.		
1. unfällbar d. NH^4OCO^2. bei Anwesenheit v. AmCl	2. fällbar durch NH^4OCO^2. bei Anwesenheit v. AmCl	3. fällbar als Oxyde, welche löslich in Kali.	4. fällbar als Schwef.-Met.	5. fällbar in saurer u. alkal. Lösung.		6. nur in saurer Lösung fällbar.
Kalium	Baryum	Alumi-	Mangan	Cadmium	unlösl. in Schwefelammonium.	lösl. in Schwefelammonium.
Natrium	Strontium	nium	Eisen	Blei		Zinn
Am-	Calcium	Chrom	Nickel	Kupfer		Antimon
monium			Kobalt	Silber		Arsen
Magne-			Zink	Queck-		Gold
sium			Uran.*)	silber		Platin
				Wismuth		

Hätte man eine Lösung, welche sämmtliche der angeführten Metalle enthielte, so könnte man die einzelnen Gruppen derselben im Allgemeinen folgendermassen trennen:

*) Bei Abwesenheit von kohlensaurem Ammoniak.

Man säuert mit Salpetersäure an und leitet unter Erwärmen einen Strom Schwefelwasserstoff ein; es werden dadurch die Metalle der 5. und 6. Gruppe als Schwefelverbindungen gefällt; man filtrirt den Niederschlag ab, und digerirt ihn mit Schwefelammonium, wodurch sämmtliche Schwefelmetalle der 6. Gruppe in Lösung kommen.

Das Filtrat, welches nach der Fällung durch Schwefelwasserstoff erhalten wurde, wird mit Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt, wodurch die Metalle der 3. und 4. Gruppe als Oxyde oder Schwefelverbindungen niedergeschlagen werden. Man filtrirt und digerirt den Niederschlag bei gelinder Erwärmung mit Kali. Es lösen sich darin nur die Metalloxyde der 3. Gruppe.

Das Filtrat, welches nach der Fällung mit Schwefelammonium erhalten wurde, enthält die Metalle der 1. und 2. Gruppe. Kocht man dasselbe mit kohlensaurem Ammoniak, so werden nur die Metalle der 2. Gruppe als kohlensaure Salze abgeschieden, während die der 1. Gruppe in Lösung bleiben.

Damit aber diese Trennungen der einzelnen Gruppen von einander möglichst genau ausfallen, sind noch einige Vorsichtsmaassregeln zu berücksichtigen, welche ich hier angebe.

Bei der Fällung der Körper durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung sorge man dafür, dass die Lösung nicht zu stark sauer sei.

Was das Einleiten des Schwefelwasserstoffgases betrifft, so muss dies so lange in der kalten Flüssigkeit vorgenommen werden, bis dieselbe stark nach Schwefelwasserstoff riecht; darauf erwärmt man bis zum Kochen, und setzt das Einleiten des Gases dabei so lange fort, bis sich kein Niederschlag mehr bildet, und sich der Ueberschuss des zur Fällung nöthigen Schwefelwasserstoffgases durch den Geruch zu erkennen gibt. Unterliesse man das Erwärmen, so würden die Metalle der 6. Gruppe nicht vollständig als Schwefelmetalle abgeschieden werden.

Bei der Fällung von Arsensäure, Gold- und Platinverbindungen ist es zweckmässig, anstatt Schwefelwasserstoff einzuleiten, die Lösung mit mehrfach Schwefelammonium zu übersättigen. Dadurch werden alle Metalle der 6. Gruppe, nebst denen der 1. und 2. gelöst. Versetzt man darauf die Lösung nach dem Abfiltriren mit Salzsäure im Ueberschuss, so werden nur die Schwefelverbindungen der 6. Gruppe gefällt. Der durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag, welcher die Metalle der 5., 4. und 3. Gruppe enthält, wird dann in Königswasser gelöst,*) und die einzelnen Gruppen, wie beschrieben, getrennt. War Phosphor-

*) Bei Gegenwart von Silber wendet man Salpetersäure an.

säure zugegeu, so muss diese nach dem Ausfällen der Metalle der 5. Gruppe entfernt werden. In diesem Falle ist es zweckmässig, die von den Schwefelverbindungen der 6. Gruppe abfiltrirte Lösung zur Flüssigkeit, welche durch Auflösen des durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlags in Königswasser erhalten wurde, hinzuzufügen.

Bei der Scheidung der Schwefelmetalle der 5. und 6. Gruppe durch Schwefelammonium ist es bei Gegenwart von Kupfer und Abwesenheit von Quecksilber genauer, statt Schwefelammonium Schwefelnatrium anzuwenden, weil Schwefelkupfer nicht ganz unlöslich in Schwefelammonium ist.

In Betreff der Fällung der Metalle der 4. und 3. Gruppe durch Schwefelammonium ist zu bemerken, dass das Schwefelnickel nicht ganz unlöslich in dem Fällungsmittel ist. Man thut deshalb gut, nach vollendeter Fällung das Filtrat mit Essigsäure auszusäuern, wodurch sich alles Schwefelnickel in demselben nebst etwas freiem Schwefel ausscheidet. Der Niederschlag wird abfiltrirt und zu dem vorher erhaltenen hinzugefügt*).

Das anzuwendende Schwefelammonium muss eine gelbe Farbe haben und kohlensäurefrei sein; auch ist bei der Trennung der Metalle der 3. und 4. Gruppe von denen der ersten beiden Gruppen beim Filtriren der Luftzutritt durch Verdecken des Trichters mit einer Glasplatte möglichst zu vermeiden. Bemerkenswerth ist, dass Salmiak die Fällung der Schwefelmetalle wesentlich beschleunigt und bei Anwendung von Schwefelammonium die Mitfällung alkalischer Erden verhindert.

Endlich bemerke ich noch, dass die Fällung der Metalllösungen der 2. Gruppe durch kohlensaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak in der Siedehitze geschehen muss, und dass man zweckmässig das Fällungsmittel mit etwas Ammoniak versetzen kann. Bei Gegenwart von viel Magnesia muss der Nieder-

*) Bei Gegenwart von Chromoxyd ist es besser, die Lösung, welche die Metallverbindungen der ersten 4 Gruppen enthält, mit Aetzkali zu übersättigen, darauf etwas Brom hinzuzufügen und zu erwärmen. Es geht dadurch alles Chromoxyd in Chromsäure über. Nachdem die Flüssigkeit rein gelb geworden ist, übersättigt man mit Salpetersäure und erwärmt, bis Alles gelöst ist. Darauf fügt man essigsaures Natron und Bleizuckerlösung hinzu und fällt dadurch sämmtliche Chromsäure aus. Nach dem Abfiltriren des Niederschlags fällt man das im Filtrat befindliche Blei durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt dieses ab und behandelt das Filtrat, wie vorher angegeben. Selbstverständlich müssen bei diesem Verfahren die Alkalien in einer besonderen Portion bestimmt werden. Die Menge des Chromoxyds wird in dem Bleiniederschlage nach § 22 ermittelt. Andere Oxydationsmethoden des Chromoxyds auf nassem Wege, wie die von Du Chancel angegebene mittelst Bleisuperoxyd, fand ich ungenauer, weil selbst bei anhaltendem Kochen nie eine vollständige Ueberführung in Chromsäure erfolgt.

schlag nochmals in Salzsäure gelöst und gefällt werden. Sollen die Alkalien nicht bestimmt werden, so thut man gut, so viel essigsaures Natron zuzusetzen, dass dadurch alle Ammonsalze, (ausser $AmOCO^2$), in essigsaure übergehen. Es werden dann Baryt, Strontian und Kalk, deren Carbonate in AmCl etwas löslich sind, durch kohlensaures Ammon bei Gegenwart von essigsaurem Ammon ganz vollständig gefällt.

Ehe ich die Gruppeneintheilung der Metalle verlasse, will ich diejenigen Körper, welche die Analyse erschweren, und deren Entfernung aus der zu untersuchenden Lösung angeben. Diese Körper sind vorzugsweise: die Phosphorsäure, Kieselsäure, Titansäure, Oxalsäure, Cyanverbindungen und einige nicht unzersetzt flüchtige organische Substanzen. Zur Entfernung der Kieselsäure und Titansäure aus Lösungen, werden letztere mit Salzsäure angesäuert, darauf bis zur Trockne im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure behandelt, und nochmals zur Trockne verdampft. Behandelt man diesen Rückstand wieder mit Salzsäure und Wasser, so bleiben Kieselsäure und Titansäure ungelöst. Man kann diese abfiltriren, trocknen und glühen und ihrem Gewichte nach bestimmen*). Sind beide Körper gleichzeitig zugegen, so kann man erst das Gesammtgewicht beider feststellen, dann aus dem Glührückstande die Titansäure durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ausziehen und die ungelöst gebliebene Kieselsäure, wie vorher, ihrem Gewichte nach bestimmen. Die Gewichtsdifferenz beider Glühungen gibt dann die Menge der Titansäure**) an.

Die Entfernung der Phosphorsäure, Blausäure und Oxalsäure wird erst dann nöthig, wenn solche Metalloxyde, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbar sind, bereits durch dieses Fällungsmittel niedergeschlagen wurden. Die Trennung der Phosphorsäure geschieht nach § 45. Blausäure und Cyanide zerstört man durch Erhitzen der trocknen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure oder Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Oxalsäure beseitigt man durch Kochen mit Chlorwasser. Nichtflüchtige organische Substanzen werden durch Glühen zerstört.

---

*) Wegen der starken Wasseranziehung der geglühten Kieselsäure ist es zweckmässig, dieselbe im Exsicator (s. Fig. 12 S. 181) erkalten zu lassen.

**) Die titansäurehaltigen Mineralien schliesst man am besten mit Kalihydrat im Silbertiegel auf.

§ 50.

Trennung und Bestimmung der Körper der 1. Gruppe.

(Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia.)

Sind alle 4 Körper der 1. Gruppe in einer Lösung vorhanden, so kann folgendermaassen gearbeitet werden. Man versetzt die Flüssigkeit mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von Aetzbaryt in Wasser und kocht längere Zeit; es wird dadurch einerseits alles Ammoniak verjagt, welches auf die in § 9 beschriebene Weise bestimmt werden kann, andererseits alle Magnesia ausgefällt. Man filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus, löst die im Niederschlage enthaltene Magnesia in Schwefelsäure und bestimmt sie nach § 47.

Das Filtrat, welches ausser Kali und Natron lösliche Barytzalze enthalten kann, wird zum Sieden erwärmt und der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Abfiltriren fügt man zur Lösung noch etwas Schwefelsäure hinzu und verdampft in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, glüht den Rückstand gelinde, wobei man von Zeit zu Zeit ein Stückchen kohlensaures Ammoniak zusetzt, und wägt nach dem Erkalten die Schale nebst ihrem Inhalt. Nach Abzug des Gewichtes der Schale erfährt man das der schwefelsauren Salze, von Kali und Natron. Man löst dieselben in Wasser auf, spült die Lösung aus der Schale in ein Becherglas und bestimmt nach dem Ansäuern mit Salzsäuren durch Titriren mit Chlorbaryumlösung nach § 12 die Menge der in den Salzen enthaltenen Schwefelsäure.

Man hat sonach zwei Angaben:

1) das Gewicht der schwefelsauren Salze von Kali und Natron, und
2) das Gewicht der darin enthaltenen Schwefelsäure, woraus sich die Menge des Kalis und Natrons berechnen lässt, wie folgt:

Zieht man das Gewicht der Schwefelsäure von dem Gesammtgewicht der beiden schwefelsauren Salze ab, so bleibt als Rest das Gesammtgewicht des Kalis und Natrons in der Verbindung. Es mag dies durch die Gleichung:

$$xKO + yNaO = G - SO^3,$$

worin das G das Gesammtgewicht der Salze, SO^3 das der darin enthaltenen Schwefelsäure bezeichnet, ausgedrückt werden.

Wenn man bedenkt, dass je 47,11 Gewichtstheile KO 40 Gewichtstheile SO^3 bedürfen, um schwefelsaures Kali zu bilden, und ebenso 31 Gewichtstheile NaO sich mit 40 Gewichtstheilen SO^3 zu schwefelsaurem Natron verbinden; so muss die unbekannte Menge Kali (x) sich mit $\frac{40}{47,11} \cdot x$ und die unbekannte Menge Natron (y) mit $\frac{40}{31} \cdot y$ Gewichtstheilen Schwefelsäure verbunden haben. Mithin lässt sich das Gesammtgewicht der schwefelsauren Salze durch die Gleichung:

$$G = x + y + \frac{40}{47,11} \cdot x + \frac{40}{31} \cdot y$$

ausdrücken, oder wenn man die constanten Factoren in Decimalbrüche verwandelt, so ist:

$$G = x + y + 0,85x + 1,29y. \text{ (I).}$$

Da nun das Gesammtgewicht des Kalis und Natrons:

$$x + y = G - SO^3 \text{ war, (II).}$$

so lässt sich aus Gleichung I und II, x und y oder die unbekannte Menge Kali und Natron berechnen.

Führt man diese Berechnung aus, so erhält man

$$\text{für Natron: } y = \frac{1,85 \cdot SO^3 - 0,85 \cdot G}{0,4387}, \text{ und}$$

$$\text{für Kali: } x = G - (SO^3 + y).$$

Ein Zahlenbeispiel mag dies erläutern:

Angenommen das Gewicht des schwefelsauren Kalis und Natrons (G) betrage 1,581 Grm.

Die durch Chlorbarynmtitrirung ermittelte Menge der Schwefelsäure sei

$$SO^3 = 0,80 \text{ Grm.},$$

so ist das Gewicht des in der Verbindung enthaltenen Natrons:

$$y = \frac{1,85 \cdot 0,80 - 0,85 \cdot 1,581}{0,4387} = 0,310 \text{ Grm.}$$

und das des Kalis:

$$x = 1,581 - (0,80 + 0,310) = 0,471 \text{ Grm.}$$

Addirt man die gefundene Menge Schwefelsäure, welche

0,80 Grm. betrug, zur berechneten Menge Kali und Natron hinzu, so ist die Summe:

0,80
0,31
0,471
1,581

also genau wieder das Gewicht der schwefelsauren Salze.

Bestimmt man blos Kali, Natron und Magnesia, so kann man einfacher folgendermaassen verfahren:

Die Lösung, welche Kali, Natron, Ammon und Magnesia enthält, wird mit Schwefelsäure zur Trockne abgedampft; der Rückstand gelinde geglüht und gewogen. Er besteht aus $KOSO^3$, $NaOSO^3$ und $MgOSO^3$. Man löst ihn hierauf in Wasser und fällt durch klare Aetzbarytlauge siedend alle Schwefelsäure und Magnesia aus. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und in gemessener Normal-Salzsäure die darin enthaltene Magnesia gelöst und alkalimetrisch durch Zurücktitriren mit Ammon nach § 6 bestimmt. Hierauf fügt man etwas Schwefelsäure hinzu, um etwa in der Flüssigkeit enthaltene Barytspuren zu beseitigen. Entsteht dadurch ein bemerkenswerther Niederschlag, so ist dieser abzufiltriren und der schwefelsaure Baryt als solcher zu glühen und zu wägen. Der dadurch gefundene Baryt ist dann als aequivalente Magnesiamenge von der gefundenen abzuziehen.

In das Filtrat, welches Kali, Natron und Aetzbaryt enthält, wird zunächst Kohlensäure zur Entfernung des Baryts eingeleitet, und nach dem Abfiltriren desselben Kali und Natron alkalimetrisch mit Salzsäure bestimmt. Die Salzsäuremenge ist aequivalent der an KO und NaO gebunden gewesenen SO^3.

Man hat sonach folgende Angaben:

1) Gewicht der schwefelsauren Salze von Kali, Natron und Magnesia.
2) Gewicht der Magnesia, respective von $MgOSO^3$.
3) Gewicht von $KOSO^3$ und $NaOSO^3$.
4) Gewicht der an KO und NaO gebundenen SO^3.

Aus den Angaben 3 und 4 kann man mithin, wie vorher gezeigt wurde, die Menge von Kali und Natron berechnen.

Bei den beiden beschriebenen Methoden wird die Magnesia als Hydrat abgeschieden; da aber gefälltes Magnesiahydrat wegen seiner gelatinösen Beschaffenheit ziemlich schlecht wasch- und filtrirbar ist, so empfehle ich dieselben nur in solchen Fällen, in denen die zu bestimmende Magnesia voraussichtlich $^1/_4$ Grm. nicht übersteigt. Ist die Magnesiamenge bedeutender, so ist es geeigneter, dieselbe aus der mit Salmiak und Ammon versetzten

Lösung mit phosphorsaurem Ammon zu fällen und nach § 47 zu bestimmen.

Hatte man Magnesia durch phosphorsaures Ammon beseitigt und will im Filtrat Kali und Natron bestimmen, so muss daraus erst die Phosphorsäure durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen mit etwas Eisenchlorid entfernt werden.

Die von dem Eisenniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit kann dann direct mit Schwefelsäure, oder falls sie keine Schwefelsäure enthält, mit Salzsäure zur Trockne verdampft werden.

Es leuchtet ein, dass ein Gemisch von Chlorkalium und Natrium, wenn es durch Glühen frei von allen flüchtigen Substanzen gemacht worden, sich ebenfalls wie das der Sulfate indirect bestimmen lässt; sobald man einerseits das Gewicht von KaCl und NaCl, andrerseits durch Titriren mit Silber nach § 42 den Gesammt-Chlorgehalt der beiden Salze ermittelt.

Die Bestimmung der Alkalien als Chloride hat sogar viele Vortheile gegenüber der als Sulfate. So ist man leicht im Stande, neutrale Chloride durch Abdampfen und schwaches Glühen zu erhalten; wogegen die beim Abdampfen mit Schwefelsäure sich bildenden sauren schwefelsauren Salze viel schwieriger in neutrale Sulfate zerlegbar sind. Ferner verursacht schwefelsaures Ammon beim Abdampfen ein Spritzen, welches Ursache von Verlusten werden kann. Endlich ist die Bestimmung des Chlors durch Silber eine der schönsten und genauesten maassanalytischen Methoden und kann ohne alle Filtrationen direct mit dem Salzgemisch vorgenommen werden.

Aus diesen Gründen ist die Bestimmung als Chloride sehr empfehlenswerth, um so mehr, als auch vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbarium und kohlensaures Ammon, welches den Barytüberschuss entfernt, leicht mit einer einzigen Filtration beseitigt werden kann. Sollen Kali, Natron und Magnesia als feste Salze gewogen werden, so ist nur die Form der Sulfate dazu geeignet, weil, wie bekannt, Chlormagnesium beim Trocknen nicht ohne bedeutenden Chlorverlust wasserfrei gemacht werden kann. Ist aber Magnesia nicht zugegen oder durch phosphorsaures Ammon getrennt worden, und man beabsichtigt Kali und Natron indirect zu bestimmen, so ist die Form der Chloride (Abdampfen mit Salzsäure nach Entfernung aller Schwefelsäure) die geeignetste.

Es sei hier gleich erwähnt, dass die indirecte Bestimmung von Kali und Natron, so wie überhaupt alle indirecten Analysen nur dann anzuwenden zweckmässig sind, wenn die Mengen der beiden Körper ziemlich gleiche sind; oder doch wenigstens die Quantität der einen die der andern nicht um mehr als das fünffache übertrifft. Ferner verlangen alle indirecten Analysen, dass die beiden Körper in reinem Zustande vorhanden seien. Sind

alle diese Bedingungen gegeben, so zeichnen sich die indirecten Analysen durch grosse Einfachheit und scharfe Resultate aus.

Die Berechnung indirecter Analysen habe ich etwas vereinfacht und verweise deshalb auf die im Anhang dieses Buches darüber befindliche Tabelle der constanten Factoren.

In den meisten Fällen ist es erforderlich, Kali und Natron nicht indirect als Chloride oder Sulfate zu bestimmen, sondern sie factisch von einander zu trennen. Dies gelingt am besten durch Fällung des Kalis als Weinstein; wobei man nach § 10 verfährt. Das Natron kann im Filtrat entweder durch Kieselflusssäure niedergeschlagen oder durch Abdampfen mit Salzsäure als NaCl gewogen werden.

Die Magnesia muss alsdann stets vorher durch Aetzbaryt oder phosphorsaures Ammon beseitigt worden sein; so wie auch keine anderen Säuren, als HCl, NO^5 und AcO^3 in der Flüssigkeit vorhanden sein dürfen.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass bei allen diesen Methoden das Ammon stets durch Austreiben mittelst Baryt oder Kali in besonderer Portion nach § 9 bestimmt wird. Es sei jedoch auch hier daran erinnert, dass man in einer Flüssigkeit, welche sämmtliche Alkalien und alkalischen Erden nebst Ammoniaksalzen enthält, das Ammon durch Auskochen mit einer gemessenen Menge Probekali bestimmen kann, ohne die Ammondämpfe besonders aufzufangen, wie dies ausführlich am Schluss des § 9 beschrieben ist.

§ 51.

Trennung der Basen der 2. Gruppe.

(Baryt, Strontian und Kalk.)

Die Trennung des Baryts von Strontian und Kalk ist mit keinen besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Man kann die Lösung der drei Salze mit einer Mischung von 1 Theil schwefelsaurem und 2 Theilen kohlensaurem Kali kochen, wodurch aller Baryt als schwefelsaure, also in Salzsäure unlösliche Verbindung, Strontian und Kalk dagegen als kohlensaure, mithin in Salzsäure leicht lösliche Salze abgeschieden und so von dem Baryt getrennt werden können. Der schwefelsaure Baryt ist dann zu trocknen, zu glühen und zu wägen. Um diese Gewichtsanalyse zu vermeiden, könnte man auch erst alle drei Basen als kohlensaure Salze fällen, was am Besten heiss mit kohlensaurem und freiem Ammoniak und bei Gegenwart von viel Salmiak unter Zusatz von essig-

saurem Natron geschieht, den ausgewaschenen Niederschlag alsdann in gemessener Normal-Salzsäure lösen, die Kohlensäure wegkochen und diese Lösung halbiren. Die eine Hälfte wird mit Lakmus gefärbt und mit $^1/_2$-Ammon auf Blau zurücktitrirt, wodurch die Menge der zur Sättigung der drei Carbonate erforderlichen Salzsäure gefunden wird. Indem man nun die andere Hälfte der salzsauren Lösung mit 2 Theilen kohlensaurem und 1 Theil schwefelsaurem Kali kocht und den Niederschlag, welcher nun allen Baryt als $BOSO^3$ enthält, wiederum mit gemesser Normal-Salzsäure übergiesst und die zur Sättigung erforderliche Säuremenge wie vorher bestimmt, so ist die Differenz beider Säuremengen dem kohlensauren Baryt aequivalent, also die Menge des Baryts gefunden.

Es ist wohl einleuchtend, dass wenn nur Baryt und Kalk oder Baryt und Strontian, nicht aber alle drei Basen gleichzeitig vorhanden waren, bei dem eben erwähnten Verfahren durch die zweite Titrirung auch Kalk respective Strontian ermittelt wird.

Man kann aber auch, und dies ist für die Maassanalyse meist das geeignetste, den Baryt direct bestimmen und von Kalk und Strontian trennen. Dies geschieht durch Fällung als Chromat in ammoniakalischer, salmiakhaltiger Lösung. Die Einzelheiten dieser Bestimmung habe ich im § 24 bereits beschrieben, weshalb ich hier darüber hinweggehe.

Auch durch Kieselflusssäure kann Baryt von Strontian und Kalk getrennt werden, diese Trennung ist aber zur Barytbestimmung auf maassanalytischem Wege nicht geeignet.

Die Trennung und Bestimmung des Baryts ist also, wie aus dem Gesagten hervorgeht, bei Gegenwart von Strontian und Kalk nicht besonderen Schwierigkeiten unterworfen.

Anders verhält es sich mit der Trennung von Strontian und Kalk. Diese beiden Körper konnten bisher nur nach zwei ziemlich umständlichen Methoden getrennt werden.

Nach dem einen Verfahren, welches von Stromeyer herrührt, werden beide mit Salpetersäure zur Trockne verdampft; war Chlor zugegen, so muss der Rückstand nochmals in wenig Wasser gelöst und mit Salpetersäure wiederum zur Trockne verdampft werden, und dies so oft, bis alles Chlor ausgetrieben ist. Die salpetersauren Salze werden dann mit absolutem, mit Aether versetztem Alkohol übergossen, wodurch nur der salpetersaure Kalk, nicht aber der Strontian gelöst wird. Diese Trennung ist aber nicht ganz zuverlässig, und wie leicht einzusehen, sehr umständlich.

Die andere, entschieden bessere, aber ebenfalls unbequeme Methode rührt von H. Rose her. Sie beruht darauf, dass schwefelsaurer Strontian in einer concentrirten Lösung von

schwefelsaurem Ammon unlöslich, Gips dagegen löslicher als in Wasser, aber immerhin ziemlich schwerlöslich ist. Aus diesem letzteren Grunde verlangt die Methode immer eine grosse Flüssigkeitsmenge, sehr viel Ammonsalze, welche die nachherige Fällung des Kalks erschweren, und ist bei grossen Mengen Kalk, welche von wenig Strontian zu scheiden sind, sehr unbequem.

Bei der Ausführung dieser Methode, welche nur dann einigermaassen empfehlenswerth ist, wenn wenig Kalk von viel Strontian zu scheiden, der Kalk aber nicht bestimmt werden soll, wird die concentrirte Lösung beider in eine Auflösung von 1 Theil schwefelsaurem Ammon in 4 Theilen Wasser gegossen, Die Ammonsalzlösung muss mindestens 50mal so viel schwefelsaures Ammon enthalten, als der Kalkgehalt als Gips gerechnet beträgt. Nach gutem Absetzen wird filtrirt, mit concentrirter schwefelsaurer Ammonlösung der Niederschlag ausgewaschen und entweder getrocknet, geglüht und gewogen, oder durch Kochen mit kohlensaurem Kali zersetzt und der dadurch gebildete kohlensaure Strontian alkalimetrisch bestimmt.

Nach meinen Versuchen gelingt die Trennung von Strontian und Kalk am Besten auf folgende Weise.

Man fällt aus ammoniakalischer Lösung mittelst oxalsaurem Ammoniak beide Basen als oxalsaure Salze. Der oxalsaure Strontian ist ebenso unlöslich, als der kohlensaure, wenn auch ein wenig löslicher als der oxalsaure Kalk. Ammonsalze wirken nur in grossen Mengen und bei Abwesenheit von überschüssigem oxalsauren Ammon etwas lösend auf den oxalsauren Strontian. Dasselbe ist mit Magnesiasalzen der Fall.

Man ist also in der Lage, durch Ueberschuss von oxalsaurem Ammon in ammoniakalischer Lösung allen Strontian und Kalk abzuscheiden. Diese Fällung kann heiss oder kalt geschehen; letzteres verdient bei Gegenwart von Magnesia den Vorzug. War Baryt zugegen, so kann dieser entweder vorher durch chromsaures Kali entfernt werden, oder unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammon als Sulfat mit niedergeschlagen werden.

Der oxalsaure Strontian unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen kohlensaures Kali von dem betreffenden Kalksalz ebenso, als sich in dieser Beziehung die Sulfate dieser beiden Basen vom schwefelsaurem Baryt unterscheiden. Während nämlich oxalsaurer Kalk durch kohlensaures Kali nur bei Abwesenheit von oxalsaurem Kali unvollständig zersetzt wird, lässt sich der oxalsaure Strontian auch bei Gegenwart von viel oxalsaurem Kali mit Leichtigkeit durch kohlensaures Kali total zersetzen.

Um dieses verschiedene Verhalten der beiden oxalsauren Salze analytisch nutzbar zu machen, kam es darauf an, ein Mischungsverhältniss von kohlensaurem und oxalsaurem Kali zu fin-

den, welches die Kalkverbindung gar nicht, die Strontianverbindung dagegen vollständig zersetzt Es zeigte sich hierbei, dass eine Mischung von nahezu gleichen Aequivalenten KOC^2O^3 und $KOCO^2$ diese Bedingung erfüllt. Eine von 4 Aequivalenten oxalsaurem und 5 Aequivalenten kohlensaurem Kali, welche auf oxalsauren Kalk ganz wirkungslos ist, oxalsauren Strontian aber völlig in $SrOCO^2$ verwandelt, mithin unserem Zweck entspricht, bereitet man auf folgende Weise.

Man wägt gleiche Gewichtstheile krystallisirte Oxalsäure und kohlensaures Kali ab, mischt und löst beides gleichzeitig in wenig heissem Wasser auf. Es bildet sich dadurch beinah neutrales oxalsaures Kali, indem blos ein kleiner Rest Oxalsäure überschüssig bleibt. Alle in dem Kali enthaltene Kohlensäure wird daher ausgetrieben, was durch Kochen noch beschleunigt werden kann. Sobald dies geschehen, fügt man noch $1^1/_2$mal so viel kohlensaures Kali, als man vorher abwog, hinzu, verdünnt und erhält mithin eine Lösung, welche aus 1 Theil Oxalsäure und $2^1/_2$ Theilen kohlensaurem Kali gebildet wurde Dieses Verhältniss entspricht sehr annähernd 4 Aequivalenten KOC^2O^3 auf 5 Aequivalente $KOCO^2$, ist also das gewünschte. Würde man die Mischung gleich im Ganzen vornehmen, so kann man der Bildung von viel $1^1/_2$ oder doppeltkohlensaurem Kali, welche zu vermeiden ist, nicht vorbeugan. Es sei bemerkt, dass man hinsichtlich des Abwägens von kohlensaurem Kali nicht zu ängstlich zu sein braucht, insofern auch eine Mischung von 1 Theil Oxalsäure mit 3 Theilen (statt $2^1/_2$ Theil) kohlensaurem Kali den oxalsauren Kalk nicht angreift; bei etwa grösserem Pottaschegehalt dagegen werden, wenn auch nur Spuren des Kalksalzes zerlegt. Ein kleiner Zusatz von Aetzammon ist nicht blos ohne Nachtheil, sondern günstig.

Von dieser Zersetzungsflüssigkeit hat man natürlich eine weit mehr als genügend grosse Menge anzuwenden. Man wäge also mindestens 5mal soviel Oxalsäure ab, als man Kalk und Strontian zusammen zu finden erwartet. Die Zersetzung selbst wird durch 5 Minuten langes Kochen vollständig bewirkt. Man lässt dann etwas absetzen, filtrirt und wäscht heiss so lange aus, bis das Durchlaufende eine Lösung von essigsaurem Kalk nicht mehr trübt.

Der Niederschlag enthält nun allen Strontian als $SrOCO^2$, allen Kalk als oxalsaures Salz. Man spült ihn in ein Becherglas und übergiesst mit verdünnter Essigsäure, wodurch aller Strontian, nicht aber der Kalk gelöst wird. Nachdem letzterer abfiltrirt, wird im Filtrat der Strontian nach § 6, der Kalk im Rückstande als Oxalsäure nach § 18 bestimmt. War Baryt als schwefelsaure Verbindung mit den beiden oxalsauren Salzen gefällt wor-

den, so bleibt derselbe natürlich unzersetzt bei dem Kalkrückstande.

Bei Auflösung des oxalsauren Kalks in Salzsäure kann der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und wenn wünschenswerth, seinem Gewichte nach bestimmt werden; zur Kalkbestimmung selbst ist aber diese Filtration nicht erforderlich.

Diese Trennung von Strontian und Kalk ist nicht besonders umständlich und sehr genau; sie verlangt, dass die Oxalate, nicht aber etwa Lösungen von Kalk oder Strontiansalzen mit der Zersetzungsflüssigkeit behandelt werden. Fällt man eine Kalksalzlösung damit, so bildet sich viel kohlensaurer Kalk, was sehr begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass $CaOCO^2$ nicht von oxalsaurem Kali zerlegt wird. Es sei bemerkt, dass sich auch oxalsaurer Baryt und oxalsaures Bleioxyd gegen kohlensaures Kali ebenso als die Strontianverbindung verhalten; somit der oxalsaure Kalk eins von den am schwierigsten durch kohlensaure Alkalien zersetzbaren Oxalaten ist.

Baryt, Strontian und Kalk können endlich auch auf indirecte Weise bestimmt werden, und zwar sämmtlich als kohlensaure Salze. Hat man sie als solche gefällt, so kann, wie am Anfange bereits erwähnt, der Baryt durch zwei Titrirungen bestimmt und gleichzeitig als Sulfat getrennt werden. Fällt man nun aus der barytfreien Lösung Strontian und Kalk wiederum als kohlensaure Salze, trocknet diese, glüht und wägt sie, so lässt sich aus ihrem Gesammtgewichte und der zu ihrer Sättigung erforderlichen Säure nach der im Anhange enthaltenen Tabelle die Menge beider Basen berechnen.

Die indirecte Methode ist namentlich zur Bestimmung von Strontian und Kalk geeignet, verlangt aber, dass die Menge des einen die des anderen Körpers nicht mehr als höchstens um das 5fache übertrifft, und die beiden kohlensauren Salze chemisch rein und wasserfrei sind.

§ 52.

Die Körper der 3. Gruppe.

(Thonerde, Chromouyd.)

Zur Bestimmung dieser beiden Körper in einer Lösung ist es am zweckmässigsen, dieselbe mit Kalilauge im Ueberschuss zu versetzen, so dass der dadurch entstehende Niederschlag wieder vollständig verschwindet, und dann mit Brom zu kochen. Es wird dadurch alles Chromoxyd in Chromsäure verwandelt. Man säuert

die Lösung darauf mit Salpetersäure an, erwärmt zum Kochen und fügt essigsaures Natron und Bleizuckerlösung im Ueberschuss hinzu. Es wird dadurch die Chromsäure vollständig ausgefällt und kann im abfiltrirten Niederschlage nach § 23 bestimmt werden. In dem Filtrat wird das darin enthaltene Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und nach dem Abfiltriren die Thonerde in der Lösung nach § 46 ermittelt.

Anstatt in essigsaurer Lösung durch Bleisalze, kann die Chromsäure auch gleich aus der kalischen Lösung mit Chlorbaryum gefällt werden. Etwa vorhandene Phosphorsäure wird dadurch gleichzeitig niedergeschlagen. Aus dem Filtrat braucht der Baryt zum Zweck der Thonerdebestimmung nicht enfernt zu werden.

Um Chromsäure von Chromoxyd zu scheiden, fällt man erstere in essigsaurer Lösung durch Bleisalze und bestimmt im Filtrat das Chromoxyd, wie angegeben.

Die Trennung der Chromsäure von anderen (Eisenoxydulsalze oxydirenden) Säuren geschieht ebenfalls in essigsaurer Lösung durch Bleisalze.

§ 53.

Die Körper der 4. Gruppe.

(Uran, Eisen, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel.)

Die Verbindungen dieser Körper unterscheiden sich von denen der vorigen Gruppe dadurch, dass sie aus Lösungen durch Schwefelammonium nicht als Oxyde (wie die Metalle der dritten Gruppe), sondern als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden. Behandelt man den Niederschlag, welcher durch Zusatz von Schwefelammonium zu einer Lösung, welche die Metalle der dritten und vierten Gruppe enthält, entsteht, mit Aetzkalisolution, so bleiben die Schwefelverbindungen ungelöst, während die Oxyde vollständig von der Kaliflüssigkeit aufgenommen werden.

Wie schon in der § 49 aufgestellten tabellarischen Gruppeneintheilung bemerkt wurde, macht das Uran bei der Fällung der Metalle der vierten Gruppe durch Schwefelammonium bei Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak eine Ausnahme. Diese Eigenschaft des Uranoxyds kann zur Trennung desselben von den Metallen der 2., 3. und 4. Gruppe benutzt werden. Man versetzt zu diesem Zwecke die Lösung, welche das Uran nebst den Metallen der 2., 3. und 4. Gruppe enthält, mit einer Mischung von kohlen-

saurem Ammoniak und Schwefelammonium. Der dadurch erzeugte Niederschlag wird abfiltrirt und in dem mit Salpetersäure stark angesäuerten Filtrat, nach Abscheidung des Schwefels, das Uran nach der umgekehrten Methode der im § 45 angegebenen Phosphorsäure-Bestimmung quantitativ ermittelt.

Bei der Trennung des Urans ist zu beachten, dass bei der Fällung durch Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak keine Wärme angewendet werden darf; auch ist es gut, den Niederschlag vor dem Abfiltriren gehörig absetzen zu lassen, und denselben auf dem Filter mit dem Fällungsmittel längere Zeit auszuwaschen.

Soll das Uranoxyd gleichzeitig mit den Metallen der 4. Gruppe als Schwefeluran gefällt werden, so hat man nur nöthig, dafür Sorge zu tragen, dass das angewandte Schwefelammonium nicht gelb (also nicht mehrfach Schwefelammonium) und kein kohlensaures Ammoniak in Lösung sei. Ein Zusatz von Salmiak ist auch hier, wie bei der Abscheidung der meisten Schwefelmetalle, günstig.

In Betreff der Bestimmung und Trennung der Körper der 4. Gruppe, mit Ausnahme des Urans, bemerke ich Folgendes.

Hat man die Metalle der 4. Gruppe als Schwefelverbindungen niedergeschlagen, und bereits von denen der 3. Gruppe getrennt, so löst man den Niederschlag unter gelindem Erwärmen bei Gegenwart von Nickel und Kobalt in Königswasser, bei Abwesenheit der letzteren in Salzsäure. Nach erfolgter Lösung wird die Flüssigkeit verdünnt und gemessen. Man bestimmt dann in einem aliquoten Theile derselben, worin durch Zusatz von eisenfreiem Zink das darin enthaltene Eisenoxydsalz vollständig zu Oxydul reducirt wird, den Eisengehalt durch Chamäleontitrirung nach § 16.

Den übrigen Theil der Lösung (worin das Eisen durch Salpetersäure in Oxyd zu verwandeln ist) kocht man nach Zusatz von etwas Ammoniak zur Abstumpfung der freien Säure mit essigsaurem Ammoniak im Ueberschuss so lange, bis der von niedergeschlagenem Eisenoxyd erzeugte Niederschlag beim plötzlichen Aufhören des Kochens sich klar absetzt. Man filtrirt darauf, wäscht den Niederschlag heiss aus, und leitet in das Filtrat, welches man mit ein paar Tropfen Essigsäure ansäuert, so lange einen Strom Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Die dadurch erzeugte Fällung von Schwefelzink muss eine reine, weisse Farbe haben; ist der Niederschlag grau (Beimengung von Schwefelnickel), so muss er nach dem Abfiltriren in Salzsäure gelöst, die Lösung mit essigsaurem Natron

übersättigt dann abermals durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat zur vorigen Lösung hinzugefügt werden*).

Das gefällte Schwefelzink bestimmt man nach § 27.

Die vom Schwefelzinkniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch Nickel, Kobalt und Mangan enthalten kann, wird mit phosphorsaurem Natron nach vorherigem Uebersättigen mit Ammoniak versetzt und gelinde erwärmt. Es wird dadurch alles Mangan als phosphorsaures Manganoxydulammoniak niedergeschlagen. Bei grösseren Mengen von Kobalt ist es zweckmässig, diesen Niederschlag nach dem Abfiltriren nochmals in Salzsäure zu lösen, durch Ammoniak wieder zu fällen und das Filtrat zum vorigen hinzuzufügen (Henry).

Zur Bestimmung des Mangans in diesem Niederschlage, welcher die Formel hat:

$$2MnONH^4OPO^5+2HO,$$

kann man nach § 47 verfahren.

Bei Gegenwart von Kobalt ist bei der 2. Fällung ebenfalls phosphorsaures Natron dem Ammon zuzufügen.

Anstatt das Mangan als phosphorsaures Salz von Kobalt und Nickel zu trennen, kann man auch die Lösung mit Ammon übersättigen und durch Schwefelammonium die drei Metalle ausfällen; den Niederschlag digerirt man mit verdünnter Essigsäure, wodurch nur das Mangan gelöst wird. Aus dieser Lösung fällt man es mit unterchlorigsaurem Natron als Superoxyd, welches man nach § 20 bestimmt. Die Schwefelverbindungen von Kobalt und Nickel löst man in Königswasser und bestimmt sie nach § 21.

Noch bequemer ist es, die Lösung der drei Metalle etwas mit kohlensaurem Ammon zu übersättigen und Schwefelwasserstoff einzuleiten. Es fallen dadurch CoS und NiS. Säuert man darauf schwach mit Salzsäure oder Essigsäure an, so kann das Mangan abfiltrirt und dann als Phosphat oder Superoxyd gefällt werden.

Auch durch Kochen der essigsauren Lösung der drei Salze unter Zusatz von Brom lässt sich das Mangan als Superoxyd ab-

---

*) Will man die gleichzeitige Fällung von Schwefelnickel oder Schwefelkobalt vermeiden, so hat man nach Delffs nur nöthig, statt Essigsäure Ameisensäure anzuwenden. Es wird dann in der sauren Lösung nur Schwefelzink durch Schwefelwasserstoff gefällt. Man hat auch angegeben, dass durch Einleiten von HS in eine ganz schwach salzsaure Lösung erst ein grosser Theil Zink nickelfrei abgeschieden werden kann und man den Zinkrest durch Uebersättigen mit essigsaurem Natron und Einleiten von HS ebenfalls nickelfrei erhalten.

scheiden und von Nickel (nicht aber von Kobalt), sehr gut trennen.

Zur Trennung des Kobalts vom Nickel ist für maassanalytische Zwecke die Methode, welche ich im § 21 beschrieben, die geeignetste. Es sei jedoch hier bemerkt, dass auch die so häufig angewandte Stromeyer-Fischer'sche Methode, welche allerdings 24stündiges Absetzen erfordert, zur Bestimmung des Kobalts als Sesquioxyd ganz brauchbar ist.

Bei dem in Rede stehenden Verfahren wird das Kobalt aus essigsaurer Lösung durch einen starken Zusatz von salpetrigsaurem Kali als salpetrigsaures Kobaltoxydkali abgeschieden. Nach 24 Stunden wird filtrirt und mit essigsaurem Kali ausgewaschen. Durch Kochen des Niederschlages mit Aetznatron oder Baryt (nicht Kali) wird daraus alles Kobalt als Co^2O^3 abgeschieden, und kann in dieser Form bekanntlich auch oxydimetrisch bestimmt werden. Aus dem Filtrat wird Nickel durch Brom und Kali als Ni^2O^3 gefällt und ebenfalls oxydimetrisch bestimmt. Diese Trennung von Kobalt und Nickel ist, wie neue Versuche von Gauhe gezeigt haben, die beste. Dieselbe kann auch zur Trennung des Kobalts von Mangan und Zink sehr gut benutzt werden.

Bei Abwesenheit von Kobalt und Nickel lassen sich die Trennungen etwas vereinfachen. Nachdem man in einem Theile der Lösung das Eisen, wie vorher, bestimmt hat, kocht man dieselbe mit essigsaurem Natron, wodurch alles Eisen als Oxyd gefällt wird, Mangan und Zink aber gelöst bleiben. Den Niederschlag filtrirt man ab, versetzt das Filtrat mit viel Ammoniak und phosphorsaurem Natron, wodurch alles Zink gelöst, alles Mangan gefällt wird, welches letztere man nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Ammoniak, wie vorher, bestimmt.

Das vom Manganniederschlage abfiltrirte Zink wird als ZnS bestimmt. Auch kann man in der essigsauren Lösung von Mangan und Zink ersteres durch Zusatz von unterchlorigsaurem Natron und Erwärmen bis auf etwa 50° C. als MnO^2 ausfällen und nach dem Abfiltriren als solches bestimmen. Es ist hierbei aber unbedingt nothwendig, dass stets Essigsäure im Ueberschuss vorhanden sei, wesshalb es vorzuziehen ist, die Oxydation des Manganoxyduls durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom in die essigsaure Lösung zu bewirken.

Kommt es darauf an, in einer Substanz, welche Eisenoxydul und Eisenoxyd enthält, die Mengen beider zu bestimmen, so darf selbstverständlich das Eisen nicht als Schwefelmetall gefällt werden, sondern man löst die Substanz in verdünnter Schwefelsäure,

ermittelt ihren Gehalt an Eisenoxydul durch Chamäleontitrirung, bestimmt in einer zweiten Portion, in welcher (falls eine Trennung des Eisens von Metallen anderer Gruppen erforderlich ist) letzteres als Schwefelverbindung gefällt werden kann, die Gesammtmenge des Eisens, wie früher angegeben, und berechnet daraus nach Abzug der gefundenen Oxydulmenge die des Eisenoxyds.

Dieses Verfahren lässt sich auch bei der Bestimmung des Eisenoxydul- und Eisenoxydgehaltes in Silicaten anwenden. Man muss jedoch dieselben dann nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalinatron, sondern nach der von A. Mitscherlich angegebenen Methode aufschliessen.

Zu diesem Zwecke wird das fein geriebene oder gebeutelte Silicat in eine, auf einer Seite zugeschmolzene, starke Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht, darauf eine Mischung von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser hinzu gegossen, die Röhre gelinde erwärmt und ihr offenes Ende vor der Gebläselampe zugeschmolzen. Hierauf schiebt man sie in eine schmiedeeiserne Röhre ein und erhitzt letztere 2 Stunden lang in einem Metallbade auf 200° C. Nach dem Erkalten öffnet man die Glasröhre durch Abbrechen der ausgezogenen Spitze und spült ihren Inhalt in ein Becherglas. Es kommt dadurch alles Eisenoxydul und Eisenoxyd als schwefelsaure Salze in Lösung, in denen man die Menge beider, wie angegeben, bestimmen kann. Neuere Versuche haben gezeigt, dass durch Aufschliessen mit Borax im Platintiegel (durch dessen durchbohrten Deckel fortwährend Kohlensäure geleitet wird) und Auflösen der Schmelze in Schwefelsäure dasselbe erreicht wird.

Bei der Analyse der Manganerze kann es ebenfalls darauf ankommen, die Menge des Manganoxyduls und die seiner höheren Oxydationsstufen zu bestimmen. In Betreff der letzteren ist es jedoch in der Regel nur von Wichtigkeit, die Quantität des disponiblen Sauerstoffs des Erzes zu bestimmen. Um diese zu finden, verfährt man folgendermaassen. Die fein geriebene Substanz wird in eine gemessene Eisenvitriollösung von bekanntem Eisengehalt gebracht und die Flüssigkeit unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt. Die Menge des dadurch gebildeten Eisenoxyds gibt die Quantität des zu findenden Sauerstoffs an.

Ich mache hierbei noch darauf aufmerksam, dass die Menge des Sauerstoffs, welche die Manganoxyde beim Erhitzen bis zur Rothgluth abgeben, etwas geringer ist, als die auf Eisenoxydulsalze oxydirend wirkende, indem die höheren Oxydationsstufen des Mangans durch Glühen sämmtlich in Mn^3O^4 übergehen, während sie von Eisenvitriol zu Oxydul (MnO) reducirt werden.

§ 54.

Trennung und Bestimmung der Körper der 5. Gruppe.

(Cadmium, Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber und Wismuth.)

Liegen die Schwefelverbindungen sämmtlicher Metalle dieser Gruppe vor, so erwärmt man dieselben mit chlorfreier Salpetersäure, deren specifisches Gewicht 1,20 nicht übersteigen darf*). Es gehen dadurch alle Schwefelmetalle ausser Schwefelquecksilber und einem Theil Blei, welches als schwefelsaures Salz zurückbleibt, in Lösung. Man wäscht darauf den Niederschlag durch Decantiren aus und digerirt ihn, um alles darin enthaltene schwefelsaure Bleioxyd zu lösen, nachher mit essigsaurem Ammoniak. Das zurückgebliebene Schwefelquecksilber wird abfiltrirt, das Filtrat zur vorigen Lösung hinzugefügt und das Quecksilber folgendermaassen bestimmt.

Der Niederschlag wird vom Filter in ein Becherglas gespült, concentrirte Salzsäure hinzugefügt, und ganz gelinde erwärmt. Von Zeit zu Zeit wirft man ein Stückchen krystallisirtes chlorsaures Kali in die Flüssigkeit, bis Alles gelöst ist. Man setzt dann zur Reduction Eisenvitriollösung hinzu, und übersättigt schwach mit Kali- oder Natronlauge. Es wird dadurch alles Quecksilber als Hg^2O nebst überschüssigem Eisenoxyduloxyd gefällt. Der Niederschlag wird kalt einige Minuten stehen gelassen, dann durch verdünnte Schwefelsäure das Eisen ausgezogen und durch Abfiltriren entfernt, worauf das Quecksilber, welches weiss als Hg^2Cl zurückbleibt, nach § 36 bestimmt werden kann.

Die salpetersaure Lösung, welche die übrigen Metalle dieser Gruppe enthält, wird mit Schwefelsäure stark angesäuert. Es entsteht dadurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, welchen man nach dem Absetzen abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser auswäscht. Zur Bestimmung des darin enthaltenen Bleies kann man auf folgende Weise verfahren.

Man kocht entweder den Niederschlag mit kohlensaurem Kali, wodurch alles Blei in kohlensaures Salz verwandelt wird, welches man nach dem Abfiltriren in gemessener Normal-Salzsäure lösen, dann mit schwefelsaurem Natron versetzen und durch $^1/_2$-Normal-Ammon nach § 6 bestimmen kann. Oder man er-

*) Wollte man stärkere Säure anwenden, so würde der grösste Theil des Schwefelbleies zu schwerlöslichem schwefelsauren Bleioxyd oxydirt werden, was für die weiteren Trennungen dieser Körper unbequem wäre.

mittelt die Menge der im schwefelsauren Bleioxyd enthaltenen Schwefelsäure, indem man das mit Alkohol gut ausgewaschene Salz mit normal-kohlensaurem Kali kocht und in der vom kohlensauren Bleioxyd abfiltrirten Lösung die Schwefelsäure nach § 6 bestimmt. Aus der Menge derselben kann ebenfalls die Menge des Bleies nach der Formel:

$$Pb = 2{,}6 \times SO^3$$

gefunden werden.

Aus der bleifreien Lösung, welche noch Kupfer, Cadmium, Silber und Wismuth enthalten kann, fällt man zunächst das Silber durch Salzsäure. Das Chlorsilber löst man in Ammon und fällt daraus wieder durch Schwefelammonium das Silber als AgS. Letzteres löst man in chlorfreier Salpetersäure und bestimmt in dieser Lösung das Silber nach § 42.

Die Lösung von Wismuth, Cadmium und Kupfer übersättigt man mit Ammon, wodurch alles Wismuth abgeschieden wird. War viel Kupfer zugegen, so löst man den abfiltrirten Niederschlag nochmals in Salpetersäure und fällt wiederum mit Ammon, um dadurch dem Wismuth alles Kupfer zu entziehen. Die Filtrate sind dann selbstverständlich zu vereinigen.

Zur Bestimmung des Wismuths löst man den Niederschlag in Salpetersäure, fällt durch chromsaures Kali daraus das Wismuth nach § 24 und verfährt dann weiter wie dort angegeben.

Kupfer und Cadmium endlich fällt man durch Schwefelwasserstoff, wobei es zweckmässig ist, die saure Lösung mit essigsaurem Natron zu übersättigen oder doch die freie Säure möglichst abzustumpfen.

Die beiden Schwefelmetalle werden dann mit einer Mischung von 1 Volumentheil concentrirter englischer Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser, oder auch von 1 Theil starker Salzsäure und 4 Theilen Wasser gekocht, wodurch alles Cadmium, aber keine Spur Kupfer gelöst wird. Aus der Cadmiumlösung wird das Cadmium nach Abstumpfung der freien Säure durch Ammon und Uebersättigung mit essigsaurem Natron durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt und nach § 27 bestimmt.

Das rückständige Schwefelkupfer wird in Salpetersäure gelöst und nach einer der in § 19 und § 33 beschriebenen Methoden (am raschesten durch Fällung als Oxydul oder Iodür) bestimmt.

Noch besser können Kupfer und Cadmium durch Fällung des Kupfers als Rhodanür geschieden werden.

Zu diesem Zwecke wird die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, hierauf schwefligsaures Natron oder schweflige Säure zugesetzt und dann mit Rhodankalium das Kupfer

ausgefällt. Der Niederschlag wird dann zur Bestimmung des darin enthaltenen Kupfers nach § 19 weiter behandelt.

Aus dem Cadmiumhaltigen Filtrat entfernt man erst die schweflige Säure durch Chlorwasser oder unterchlorigsaures Natron, übersättigt dann mit essigsaurem Natron und fällt das Cadmium durch Schwefelwasserstoff.

Bei Abwesenheit von Wismuth kann ich folgenden Gang für die Trennung der gefällten Schwefelverbindungen dieser Gruppe empfehlen.

Kocht man CuS, AgS, HgS, PbS, und CdS mit einer Mischung von 1 Volumen starker (schwefelsäurefreier) Salzsäure und 3—4 Volumen Wasser, so werden Blei und Cadmium in Chloride umgewandelt, während die übrigen Schwefelverbindungen unzersetzt bleiben. Da Chlorblei etwas schwerlöslich ist, so ist darauf zu achten, dass die Mischung mindestens 100mal so viel wiege, als man Schwefelblei im Niederschlage erwartet; für 1 Grm. Schwefelblei hätte also die Zersetzungsflüssigkeit mindestens 100 CC. zu betragen.

Den Niederschlag wäscht man mit heissem salzsauren Wasser aus, bis das Durchlaufende nicht mehr durch chromsaures Kali getrübt wird,

Das Filtrat übersättigt man (nach Abstumpfung der Säure durch Ammon) mit essigsaurem Natron und fällt dann durch chromsaures Kali alles Blei aus, welches nach § 24 bestimmt wird. Das Cadmium im Filtrat wird nach Zerstörung der Chromsäure durch Zusatz von Oxalsäure, mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelcadmium abgeschieden und nach § 27 bestimmt.

Aus dem rückständigen Niederschlage der Schwefelverbindungen von Kupfer, Silber und Quecksilber lässt sich alles Quecksilber durch Kochen desselben mit Aetzkali, in welches man etwas Schwefelwasserstoff einleitet, in Lösung bringen. Schwefelquecksilber ist nämlich in einer etwas Schwefelkaliumhaltigen Aetzkalilauge löslich; Schwefelsilber und Kupfer (sowie auch Blei und Cadmium) darin aber ganz unlöslich.

Man filtrirt und wäscht mit verdünnter Schwefelkaliumhaltiger Aetzkalilauge aus. Das Filtrat kocht man mit Brom, wodurch das Quecksilber als Oxyd abgeschieden und aller Schwefel zu SO^3 oxydirt wird. Ob die Oxydation vollendet ist, erkennt man daran, dass ein Tropfen der Flüssigkeit in Salzsäure gebracht sich klar auflöst.

Man löst nun in Salzsäure, setzt soviel Eisenvitriollösung zu, dass dadurch alles Quecksilberoxyd zu Oxydul reducirt wird und übersättigt mit Kali. Nach kurzem Digeriren säuert man mit Schwefelsäure an und filtrirt nach gutem Absetzen ab. Den Rückstand von Quecksilberbromür und Chlorür wäscht man mit

schwefelsaurem Wasser so lange aus, bis das Durchlaufende mit einer Mischung von Ferro- und Ferridcyankaliumlösung kein Berlinerblau mehr gibt. Alsdann wird das Bromür in gemessener Probeiodlösung gelöst und das Quecksilber nach § 36 bestimmt.

Die Niederschläge von Schwefelsilber und Schwefelkupfer löst man in chlorfreier Salpetersäure und fällt daraus heiss durch Salzsäure alles Silber. Das Chlorsilber sowie die Kupferlösung werden dann, wie vorher beschrieben, weiter behandelt und so beide Metalle bestimmt.

Bei diesem Trennungsverfahren ist zu beachten, dass das Schwefelquecksilber als HgS, nicht aber als Hg^2S vorliege; es müssen daher Quecksilberoxydullösungen, ehe sie durch HS gefällt werden, erst durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt werden.

Die Trennung des Schwefelquecksilbers durch Kali und Schwefelkalium kann beliebig vor oder nach Auflösung von Blei und Cadmium vorgenommen werden; sie ist ebenso genau, als die mittelst Salpetersäure, und jedenfalls kürzer.

Bei Anwesenheit von Wismuth ist das eben beschriebene Trennungsverfahren der Metalle dieser Gruppe darum nicht empfehlenswerth, weil durch Salzsäure von der beschriebenen Concentration das Schwefelwismuth nur theilweise zersetzt wird; stärkere Säure aber Schwefelkupfer angreift, ohne eine sichere totale Lösung des Wismuths herbeizuführen. Ausserdem wäre man bei Gegenwart von Wismuth genöthigt, das Blei als Sulfat zu fällen, so dass man keine besonderen Vortheile dem zuerst beschriebenen Verfahren gegenüber besitzt.

Die Trennung der Schwefelmetalle mit Salzsäure ist namentlich bei Gegenwart von viel Blei sehr bequem, weil dadurch die bei der Oxydation mit Salpetersäure stets eintretende Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd umgangen wird.

Die Trennung des Schwefelquecksilbers mit Salpetersäure ist, wenn die Schwefelmetalle mit Salzsäure gekocht wurden, bei Gegenwart von Silber nur dann anwendbar, wenn man den dabei unlöslich gebliebenen Rückstand mit stark ammoniakalischem Wasser auswäscht, um daraus kleine Chlorsilbermengen, welche sich bei der Behandlung mit Salzsäure gebildet haben könnten, zu lösen.

In einer Quecksilberlösung, welche Oxydul und Oxyd enthält, kann ersteres auch bei Gegenwart der übrigen Metalle durch Salzsäure als Chlorür abgeschieden und bestimmt werden, das mitfallende Chlorsilber ist für die iodometrische Bestimmung ohne Einfluss, Blei ist dagegen vorher durch Schwefelsäure zu entfernen.

Ebenso kann man auch, wenn es sich blos um die Bestimmung des Quecksilbers handelt, durch Zinnchlorür in der Kälte alles Quecksilber als Hg^2Cl ausscheiden und, wie beschrieben, bestimmen.

Bei Gegenwart von Kupfer und Cadmium, nicht aber den übrigen Metallen dieser Gruppe, kann das Silber, wie dies in den Münzlaboratorien geschieht, auch direct mit Chlornatriumprobelösung ohne Anwendung des Indicators bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke wird die silberhaltige Lösung oder ein bestimmter Theil derselben in eine mit Glasstöpsel dicht verschliessbare, etwa 200 CC. fassende Flasche gebracht und hierauf so viel Probechlornatriumlösung aus einer Quetschhahnbürette zugesetzt, bis dieselbe in der durch Schütteln geklärten Flüssigkeit keine sichtbare Trübung mehr hervorbringt. Man hat daher bei jedem Zusatz zunächst die Flasche zu verstöpseln und heftig zu schütteln; auch wendet man zuletzt eine zehnfach verdünnte Probechlornatriumlösung an.

Diese Titrirung erfordert viel Zeit und Uebung, weshalb ich sie im ersten Theile nicht beschrieben habe. Man kann jedoch das Verfahren sehr gut benutzen, wenn man eine gemessene Menge von Chlornatriumprobelösung anwendet, die mehr als ausreicht, alles Silber zu fällen, hierauf zum Sieden erhitzt, und das Chlorsilber abfiltrirt. Leitet man dann in das Filtrat Schwefelwasserstoff und fällt dadurch Kupfer und Cadmium aus, so lässt sich in dem nächsten Filtrat, welches durch Kochen unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalk von allem Schwefelwasserstoff befreit wird, der Chlornatriumüberschuss nach § 42 ermitteln, wodurch der Silbergehalt bestimmt ist. Schwefelcadmium und Schwefelkupfer können dann durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure getrennt werden.

§ 55.

Trennung und Bestimmung der Körper der 6. Gruppe.

(Zinn, Arsen, Antimon, Platin und Gold.)

Ehe ich zu den einzelnen Trennungen dieser Metalle übergehe, will ich vorher noch einige Bemerkungen über die Abscheidung dieser Gruppe von den vorigen vorausschicken.

Bei Gegenwart von Arsensäure, Gold oder Platin ist es nicht zweckmässig, diese Körper durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung zu fällen, sondern man verfährt besser auf folgende Weise. Nachdem man die Lösung mit Ammoniak möglichst neutralisirt

hat, fügt man zu derselben eine Mischung von kohlensaurem Ammoniak und gelbem Schwefelammonium hinzu, erwärmt dann gelinde und filtrirt. Den Niederschlag auf dem Filter wäscht man mit dem Fällungsmittel aus und löst ihn darauf zu seiner weiteren Bestimmung in mässig starker Salpetersäure*).

Das Filtrat, welches nur die Metalle der 1. und 6. Gruppe (bei Anwesenheit von Weinsäure auch die der 3. Gruppe) und möglicher Weise Uranoxyd enthalten kann, wird mit Salzsäure angesäuert und die dadurch gefällten Schwefelmetalle der 6. Gruppe abfiltrirt. Nachdem man den Niederschlag mit destillirtem Wasser gehörig ausgewaschen, wird er bei 100° C. getrocknet und in einer Kugelröhre, in welche man Chlorgas einleitet, mässig geglüht. Es entweichen dadurch die Chloride von Zinn, Antimon und Arsen, während metallisches Gold und Platin zurückbleibt. Hat man das Gewicht der Kugelröhre vorher festgestellt, so kann man das Gesammtgewicht des zurückgebliebenen Goldes und Platins finden. Ist dies geschehen, so löst man beide Metalle durch Erwärmen mit Königswasser und fällt aus dieser Lösung, welche man mit kohlensaurem Natron möglichst neutralisirt, das Platin durch Zusatz von Chlorkalium und 4 Volumen Weingeist als Kalium-Platinchlorid aus. Nachdem man den Niederschlag gehörig absetzen gelassen, wird er filtrirt, mit starkem Alkohol ausgewaschen, darauf getrocknet, geglüht und aus der Masse das Chlorkalium mit heissem Wasser ausgezogen. Der Rückstand von metallischem Platin wird dann nochmals geglüht und gewogen. Zieht man dasselbe von dem früher ermittelten Gesammtgewicht von Platin und Gold ab, so ergibt der Rest die Menge des Goldes.

Aus der platinfreien Lösung kann das Gold auch durch Kochen mit Oxalsäure metallisch niedergeschlagen, geglüht und gewogen werden.

Um die als Chloride verflüchtigten Metalle von Arsen, Zinn und Antimon zu bestimmen, wird das Gas in eine mit Weinsäure und verdünnter Salzsäure gefüllte Kugelröhre geleitet und dieses Destillat dann zur weiteren Untersuchung in ein Becherglas gespült.

Sind in demselben alle drei Körper vorhanden, so kommt es zunächst darauf an, das Arsen von Antimon und Zinn zu trennen. Dies geschieht am besten auf folgende Weise:

Man leitet in die etwas verdünnte nicht zu saure, bis zum beginnenden Sieden erhitzte Flüssigkeit einen Strom Schwefelwasserstoffgas ein. Sobald die dadurch bewirkte Fällung von Schwefelarsen, -Zinn und -Antimon beendet ist, und die Flüssig-

*) Bei Gegenwart von Quecksilber bleibt dasselbe als Schwefelverbindung ungelöst. (Vgl. § 54.)

keit stark nach Schwefelwasserstoff riecht, wird etwas absetzen gelassen und dann filtrirt. Nach beendigter Filtration bringt man den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, in einen Kochkolben und löst denselben in nicht zu viel Schwefelnatrium auf; darauf wird schweflige Säure als wässrige Lösung in bedeutendem Ueberschuss hinzugefügt und dann im Wasserbade so lange erwärmt, bis aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden und das Flüssigkeitsvolumen auf $^1/_3$ abgedampft ist. Es befindet sich sodann alles Arsen als arsenige Säure in Lösung, während Zinn und Antimon als Sulfide niedergeschlagen bleiben. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Kochsalzsösung (welche das Durchfiltriren des Zinnsulfids verhindert) gehörig aus, und kann in dem durch Kochen von noch zurückbleibender schwefliger Säure befreiten Filtrat das Arsen mit Schwefelwasserstoff ausfällen. Dann wird es mit kohlensaurem Ammon gelöst, durch ammoniakalische Silberlösung vom Schwefel befreit, durch Salzsäure das Silber entfernt und im Filtrat die arsenige Säure nach § 32 bestimmt.

Dieses von Bunsen entdeckte Trennungsverfahren von Arsen, Zinn und Antimon liefert die genauesten Resultate, ist jedoch ziemlich umständlich. Der Zersetzungsprocess von Schwefelarsen mit saurem schwefligsaurem Natron*), geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2(AsS^3)+8(NaO2SO^2)=2(NaOAsO^3)+6(NaOS^2O^2)+7SO^2+3S.$$

Die Trennung von Zinn und Antimon bietet sehr bedeutende Schwierigkeiten, und es ist bisher eigentlich nur ein wirklich genaues Verfahren von Rose bekannt, welches darauf beruht, dass die mit Aetznatron in einem Silbertiegel geschmolzenen Metalloxyde beider Körper sich beim Behandeln der Schmelze mit Weingeist verschieden verhalten, indem nämlich das gebildete zinnsaure Natron darin gelöst wird, während das metantimonsaure Salz vollständig ungelöst bleibt. Diese Trennungsmethode ist die einzige, welche bei sorgfältiger Ausführung richtige Resultate liefert und allgemeiner angewendet werden kann; dagegen leiden die meisten anderen, für die Gewichtsanalyse angegebenen Methoden an beschränkter Anwendbarkeit oder, wie die Vohl'sche, welche die Trennung des Antimons vom Zinn durch Kochen der salzsauren Lösungen mit unterschwefligsaurem Natron bewerkstelligt, an grösseren Fehlerquellen, welche in den Concentrationsverhält-

*) Letzteres ist als unterschwefligsaures Salz durch den Zusatz von schwefliger Säure zu Schwefelnatrium zugegen.

nissen der Flüssigkeit beruhen, und sind daher nicht als genau zu bezeichnen.

Zur maassanalytischen Bestimmung von Zinn und Antimon lässt sich jedoch die so schwierige Trennung beider Körper umgehen. Für diesen Zweck kann ich nach eigener Erfahrung folgende Methode empfehlen.

Man löst die beiden Schwefelverbindungen in Salzsäure, kocht allen Schwefelwasserstoff aus und verdünnt die Lösung auf 200 CC. Hiervon nimmt man die eine Hälfte zur Zinn-, die andere zur Antimonbestimmung.

Zur Zinnbestimmung fällt man mittelst granulirtem Zink alles Zinn metallisch aus, giesst die Flüssigkeit von dem Metallschwamm ab und löst diesen in einem Kochkölbchen, dessen Stopfen ein zu enger Spitze ausgezogenes offenes Röhrchen enthält, in mässig concentrirter Salzsäure auf. Hierbei entweicht viel Antimon als SbH^3, ein anderer Theil bleibt metallisch ungelöst zurück, alles Zinn dagegen wird als SnCl, ebenso auch das Zink gelöst. Sobald selbst in der Wärme keine Gasentwickelung mehr stattfindet, wird von den Antimonkörnchen abgegossen und mit ausgekochtem Wasser nachgespült. Die Lösung versetzt man dann mit Seignettesalz, übersättigt mit doppelt-kohlensaurem Natron und titrirt das Zinn mit Iodlösung nach § 32.

Noch einfacher und mindestens ebenso genau ist es, zur Flüssigkeit (ohne sie vom Antimon abzugiessen) Eisenchlorid zuzusetzen, so dass dadurch alles Zinnchlorür in Chlorid übergeht; alsdann mit Wasser zu verdünnen und das gebildete Eisenchlorür mit Chamäleon nach § 26 zu bestimmen; die Antimonkörnchen sind dabei ohne Nachtheil. Ob genug Eisenchlorid vorhanden ist, sieht man schon an der Farbe, welche deutlich grünlichgelb sein muss.

Die andere Hälfte der Zinn- und Antimonhaltigen Lösung, welche zur Antimonbestimmung dient, wird einfach mit Seignettesalz versetzt und mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigt und durch Iodlösung nach § 31 der Antimongehalt ermittelt.

Es ist bemerkenswerth, dass Arsen von Zinn und Antimon als Schwefelverbindungen durch starke Salzsäure (1 Theil rauchende mit 2 Theilen Wasser) getrennt werden können. Das zurückbleibende Schwefelarsen wird dann in kohlensaurem Ammon kalt gelöst, hierauf durch ammoniakalische Silberlösung aller Schwefel als AgS abgeschieden, dann, ohne zu filtriren, durch Salzsäure auch alles Silber entfernt und im Filtrat das Arsen als AsO^3 iodometrisch bestimmt.

Unter allen Umständen aber muss Zinn als Sulfid (SnS^2), Arsen aber als AsS^3 niedergeschlagen werden. Da hierzu vor der Fällung durch HS einerseits Zusatz von unterchlorigsaurem

Natron, andrerseits schweflige Säure erforderlich ist, so sollte man glauben, dass das letztere Reductionsmittel nicht blos Arsensäure*), sondern auch Zinnchlorid reduciren könne; dies ist aber nicht der Fall, und es lässt sich auf diese Weise in der That AsS^3 neben SnS^2 durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abscheiden. Es liegt dies darin, dass Zinnchlorür zwar schweflige Säure, nicht aber letztere Zinnchlorid reducirt.

Zu beachten ist, dass die Auflösung von AsS^3 durch kohlensaures Ammon auch sehr passend zur Trennung des Arsens von SnS^2 und SbS^3 angewandt werden kann. Wie später gezeigt werden wird, lassen sich auch andere Metalle von Schwefelarsen in dieser Weise scheiden. Die Methode hat das Angenehme, dass man durch sie leicht alles Arsen in Form von leicht zu bestimmender arseniger Säure erhält, wogegen die vortreffliche Bunsen'sche Scheidung mit saurem schwefligsaurem Natron dies erschwert.

*) AsO^5 kann selbstredend nicht mit SnCl-Ueberschuss vorkommen, sondern nur durch zu viel Zusatz von Bleichnatron bei der Oxydation des Zinnchlorürs gebildet werden. Ist also überhaupt Arsensäure vorhanden, so bleibt natürlich die Oxydation von SnCl weg, weil eben dann nur $SnCl^2$ existiren kann. Dagegen muss SO^2 zur Reduction von AsO^5 angewandt werden.

Zweiter Abschnitt.

Trennungen und Bestimmungen der Basen ohne vorhergehende Gruppentrennung derselben.

Während in den vorhergehenden Paragraphen gezeigt wurde, wie die systematischen Trennungen für die quantitativen Untersuchungen mit Hilfe der Maassanalyse am geeignetsten zu benutzen sind, sollen in dem Folgenden solche Methoden beschrieben werden, welche die Gruppentrennung der Basen durch HS, AmS und $AmOCO^2$ fast gänzlich entbehrlich machen.

Es ist jedoch beachtenswerth, dass, wenn eine Substanz die Metalle einer bestimmten Gruppe in sehr überwiegender Menge enthält, so dass deren Bestimmung die Hauptsache ist, man entschieden am besten thut, diese bestimmte Gruppe von den übrigen Bestandtheilen durch Gruppentrennung zu isoliren.

Die hier zu beschreibenden Trennungsverfahren ohne Gruppentrennung führen bei Bestimmung von Metallen verschiedener Gruppen meist rascher zum Ziele, als die systematischen Gruppentrennungen, und geben als geprüfte Combinationen bewährter Methoden ebenfalls ganz befriedigende Resultate.

Dagegen setzen sie im Allgemeinen eine grössere Geübtheit des Experimentirenden und namentlich eine sichere Kenntniss über das Verhalten der einzelnen Stoffe unter den verschiedenen Bedingungen voraus.

Aus diesem Grunde habe ich sie den Gruppentrennungen, welche das meiste dazu erforderliche Material enthalten, nachgestellt; und um die Sache möglichst verständlich und übersichtlich zu machen, bin ich in der Beschreibung dieser allgemeineren Scheidungen von den Bestimmungen der Basen der beiden ersten Gruppen ausgegangen und habe diesen allmählig alle anderen

Gruppen angereiht. Hinsichtlich der Stoffe, welche die Trennung der Basen erschweren, gilt hier dasselbe, was in § 49 darüber gesagt wurde.

§ 56.

Trennung und Bestimmung der Basen der ersten beiden Gruppen.

(Kali, Natron, Ammon, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.)

Die Lösung, welche diese 7 Basen enthält, wird gemessen und in 3 gleiche Theile getheilt. Ein Drittel kocht man mit Aetzkali und bestimmt das entweichende Ammon nach § 6. Die anderen zwei Drittel versetzt man mit so viel Salmiak, dass beim Uebersättigen mit Ammon die Lösung klar bleibt. Hierauf wird eine Mischung von 1 Theil schwefelsaurem und 5 Theilen oxalsaurem Ammon in solcher Menge zugesetzt, dass dadurch aller Baryt, Strontian und Kalk, ersterer als Sulfat, letztere als oxalsaure Salze niedergeschlagen werden. Nachdem dies geschehen, wird mit viel Ammon übersättigt und, ohne zu filtriren, phosphorsaures Ammon (bereitet durch Uebersättigung von Phosphorsäure mit Ammoniak) in solcher Menge zugesetzt, dass dadurch auch alle Magnesia als $2MgONH^4OPO^5$ gefällt wird. Man erwärmt zum Sieden und lässt wegen der langsamen Bildung des Magnesianiederschlages mindestens eine Stunde stehen. Darauf wird filtrirt. Der Rückstand, welcher nun allen Baryt, Kalk, Strontian und die Magnesia enthält, wird, nachdem er so lange ausgewaschen, dass das Durchlaufende ammoniakalische salpetersaure Strontianlösung nicht mehr trübt, mit Salzsäure übergossen, wodurch Kalk, Strontian und Magnesia gelöst werden, schwefelsaurer Baryt aber zurückbleibt.

Letzterer wird daher abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird, wenn Strontian zugegen war, in zwei gleiche Theile getheilt. Den einen erwärmt man und versetzt ihn mit chlorsaurem Kali so lange, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht. Alsdann erwärmt man zum Sieden, stumpft die freie Säure mit kohlensaurem oder Aetznatron etwas ab und übersättigt mit essigsaurem Natron. Die so erhaltene essigsaure Flüssigkeit enthält begreiflicher Weise die Hälfte der als Magnesiaammonsalz niedergeschlagenen Phosphorsäure, und da die Menge derselben die der Magnesia bestimmt, so ermittelt man sie durch Titrirung mit essigsaurer Uranprobelösung nach § 45.

Die andere Hälfte des Filtrats, welche die halbe Menge der dem gefällten Kalk und Strontian entsprechenden Oxalsäure ent-

hält, wird durch Chamäleon auf ihren Kleesäuregehalt geprüft War Strontian nicht zugegen, so ist die Menge der so gefundenen C^2O^3 dem Kalk aequivalent. Ist aber Strontian zugegen gewesen, so muss dieser jetzt besonders geschieden werden. Zu diesem Zwecke wird die mit Chamäleon titrirte Flüssigkeit, welche mindestens 200mal so viel als deren Kalkgehalt wiegen muss, mit $^1/_5$ ihres Gewichts schwefelsaurem Ammon versetzt und nach längerem Stehen in der Wärme filtrirt. Der Niederschlag von $SrOSO^3$ wird mit concentrirter schwefelsaurer Ammonlösung ausgewaschen und dann durch Kochen mit kohlensaurem Kali in kohlensauren Strontian übergeführt und alkalimetrisch bestimmt.

Auf diese Weise sind Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia ermittelt. Das Verfahren der gemeinschaftlichen Fällung hat für die Gewichtsanalyse keinen Werth; um so brauchbarer ist es aber für die Maassanalyse. Denn abgesehen davon, dass es rascher zum Ziele führt, so umgeht man alle Fehler, welche durch grösseren oder geringeren Magnesiagehalt für die Ausfällung des oxalsauren Kalks von Einfluss sind, weil alle Magnesia entfernt und mitgerissene oxalsaure Magnesia (nicht aber oxalsaurer Kalk oder Strontian) von phosphorsaurem Ammon zersetzt wird. Endlich gehören die Bestimmungen der Oxalsäure und Phosphorsäure zu den besten maassanalytischen Methoden, so dass sehr genaue Resultate erhalten werden können.

Will man den Baryt nicht als schwefelsaures Salz durch Wägung, sondern als Chromsäure oxydimetrisch bestimmen, so hat man nur nöthig, einen aliquoten Theil der ursprünglichen Lösung mit Salmiak, Ammon und rothem chromsauren Kali zu versetzen und dann den gefällten chromsauren Baryt nach § 24 weiter zu behandeln.

Die von den alkalischen Erden abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält nur Alkalisalze. Will man darin Kali und Natron als Chloride bestimmen, so ist zu bedenken, dass erst Phosphorsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure wegzuschaffen sind, ehe man mit Salzsäure in einer Platinschale zur Trockne verdampfen, gelinde glühen und den gewogenen Niederschlag von KCl und NaCl mit Silber titriren kann. Zu diesem Zwecke ist es am besten, die mit Essigsäure angesäuerte Lösung zu erhitzen, dann mit etwas essigsaurem Eisenoxyd und Chlorbaryum zu versetzen, schliesslich die Lösung mit kohlensaurem und Aetzammon ammoniakalisch zu machen. Es fällt dadurch alle Phosphorsäure, Schwefelsäure, das Eisen und so gut wie aller Baryt aus und das Filtrat enthält ausser den Alkalien Spuren von Baryt und die Oxalsäure. Man säuert nun an, fügt etwas Brom hinzu, um die kleinen Oxalsäuremengen zu beseitigen, und dampft mit Salzsäure zur Trockne ab. Den Rückstand erhitzt man so lange, bis alle

Ammonsalze verjagt sind. Dann wird gelöst, mit kohlensaurem und Aetzammon im Sieden der Baryt entfernt, das Filtrat wieder in der Platinschale zur Trockne verdampft, und geglüht. Der Rückstand enthält jetzt nur noch KCl und NaCl; er wird daher gewogen, dann durch Titrirung mit Silber nach § 42 das Chlor bestimmt, und daraus nach der Tabelle der const. Factoren KO und NaO berechnet.

Einfacher als in Form von Chloriden gelingt in diesem Falle die Bestimmung der Alkalien als Sulfate. Man hat nur nöthig, die ammoniakalische Lösung mit etwas Essigsäure anzusäuern und dann in der Hitze mit Eisenchlorid die Phosphorsäure auszufällen. Das Filtrat enthält dann allerdings noch Oxalsäure, diese wird aber beim Eindampfen mit Schwefelsäure, ebenso wie die Ammonsalze, gänzlich zerstört.

Die geglühten schwefelsauren Alkalien werden gewogen und mit alkalifreiem Aetzbarytwasser gekocht; dann Kohlensäure eingeleitet, und im Filtrat die Alkalien bestimmt.

Am einfachsten ist es, das Kali, nach Entfernung der Phosphorsäure und Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum und kohlensaurem Ammon (welches den Barytüberschuss beseitigt) als Weinstein nach § 10 zu bestimmen. Aus dem weingeistigen Filtrat kann dann das Natron durch Kieselflusssäure gefällt werden.

War viel Oxalsäure zugegen, so muss diese erst mit CaCl beseitigt werden. Man setzt dies gleich dem Chlorbaryum zu und entfernt den Kalk- und Barytüberschuss gleichzeitig mit kohlensaurem Ammon.

§ 57.

Bestimmung der Basen der ersten drei Gruppen.

(Thonerde, Chromoxyd, Kalk, Strontian, Baryt, Magnesia, Kali, Natron und Ammoniak.)

Sollen die Alkalien bestimmt werden, so fälle man durch kohlensaures, phosphorsaures und ätzendes Ammon in der Siedehitze Thonerde, Chromoxyd, Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia aus. Den Niederschlag wäscht man dann am besten mit heisser ammoniakalischer Salmiaklösung aus. Das Filtrat enthält alles Kali und Natron nebst etwas Phosphorsäure, die man mittels Chlorbaryum entfernt. Die Alkalien werden dann, wie bereits im vorigen Paragraph beschrieben, bestimmt.

War Chrom als Chromsäure vorhanden und enthielt die saure Flüssigkeit keinen oder zu wenig Baryt, um diese in ammoniakalischer Lösung völlig auszufällen, so wird noch Chlorbaryum zugesetzt.

Ich mache darauf aufmerksam, dass bei der mehrerwähnten Fällung wegen der Menge von Ammonsalzen auch kleine Spuren von Baryt, Strontian und Kalk ins Filtrat gelangen können, die übrigens leicht durch ein paar Tropfen schwefelsauren und oxalsauren Ammons abgeschieden werden können. Jedoch sind sie für die Fällung des Kalis als Weinsteins so gut wie ohne Einfluss.

Ist der Niederschlag von Thonerde, Kalk, Baryt etc. sehr voluminös, so rathe ich, ihn gar nicht auszuwaschen, sondern das Ganze auf 300 CC. zu verdünnen und die Hälfte, also 150, in ein Messgefäss abzufiltriren. Dieses Filtrat dient dann zur Bestimmung der Alkalien.

Die Bestimmung der Alkalien ist zweckmässig in einer besonderen Portion vorzunehmen; ebenso die Ermittelung des Ammons durch Kochen mit Aetzkali nach § 6. In beiden Fällen wird auf die Bestimmung der übrigen Basen, welche niedergeschlagen werden, keine Rücksicht genommen.

Ich mache überhaupt darauf aufmerksam, dass die Bestimmung der fixen Alkalien immer verlangt, dass alle Metallsalze, Erden und (falls nicht mit Kieselflusssäure gefällt wird) auch die alkalischen Erden gänzlich entfernt sind.

In Folge dessen ist es nothwendig, bei Gegenwart von Metallsalzen diese stets als Schwefelverbindungen durch HS oder AmS abzuscheiden und dann auch die übrigen Basen durch phosphorsaures, kohlensaures und Aetzammon zu entfernen. Auf diese Weise erhält man dann die Alkalien nur noch mit Spuren alkalischer Erden und den durch Chlorbaryum entfernbaren Säuren in Lösung.

Die Bestimmung des Ammons kann jederzeit auch bei Gegenwart anderer Basen durch Kochen mit Aetzkali nach § 6 ausgeführt werden.

Bei den jetzt folgenden Beschreibungen der Trennungs- und Bestimmungsmethoden der einzelnen Basen ohne Gruppentrennungen wird daher auf die Bestimmung der Alkalien keine Rücksicht genommen werden, sondern vorausgesetzt, dass diese in besonderer Portion in der eben erwähnten Weise ausgeführt werde.

Zur Ermittelung von Thonerde, Chromoxyd, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia ist folgendes Verfahren, welches keine voluminösen Niederschläge verursacht und zu einer ziemlich raschen und ganz genauen Bestimmung der einzelnen Basen führt, besonders empfehlenswerth.

Man übersättigt mit kohlensaurem Natron, fügt Natron-*)

*) Kalilauge ist, da sie meist kieselsäurehaltig ist, weniger empfehlenswerth. Die Natronlauge muss aber kalkfrei sein, darf also beim Kochen mit $NaOCO^2$ keinen Niederschlag geben.

Lauge hinzu, und erwärmt zum Sieden. Die Lauge muss hinreichen, alles Chromoxyd und die Thonerde zu lösen, sowie auch etwa vorhandene Ammonsalze zu zersetzen. Nachdem durch längeres Sieden der grösste Theil Ammon verflüchtet ist, fügt man Brom hinzu, um alles Chromoxyd in Chromsäure überzuführen und den Rest des Ammons zu zerstören.

Sobald dies vollständig erreicht ist, wird abfiltrirt. Das Filtrat enthält alles Chrom als Chromsäure*) und fast alle Thonerde; dagegen nur unwägbare Mengen von Magnesia. Der Niederschlag enthält alle alkalischen Erden. Nachdem so lange ausgewaschen worden, bis das Durchgehende mit essigsaurem Blei keine Trübung mehr gibt, wird das Filtrat mit Salpetersäure schwach angesäuert, so dass alles gelöst bleibt, dann essigsaure Bleilösung zugefügt und so alle Chromsäure niedergeschlagen. Das chromsaure Bleioxyd bestimmt man oxydimetrisch. Aus dem Filtrat, welches fast alle Thonerde enthält, entfernt man zunächst das Blei durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff. Diese Flüssigkeit stellt man einstweilen bei Seite und nimmt inzwischen den Niederschlag der alkalischen Erden, welcher auch noch etwas Thonerde enthält, in Arbeit. Man löst denselben in Salzsäure, erwärmt zum Sieden, fügt noch etwas Salmiak hinzu und übersättigt dann schwach mit Ammon; dadurch fällt alle Thonerde heraus. Man wäscht diese mit heisser Salmiaklösung aus, löst sie dann in Salzsäure, fügt die Lösung der anderen Thonerde haltigen Flüssigkeit hinzu und bestimmt darin die Thonerde nach § 46.

Mit der Lösung, welche die alkalischen Erden enthält, verfährt man dann nach vorigem Paragraph und bestimmt so Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia.

Die eben beschriebene Methode ist namentlich dann sehr empfehlenswerth, wenn grössere Mengen von Thonerde oder Chromoxyd mit verhältnissmässig kleinen von alkalischen Erden zu bestimmen sind, weil dabei die schwer auszuwaschenden Niederschläge der beiden Sesquioxydhydrate nicht gebildet werden. Ist aber sehr wenig Thonerde und Chromoxyd mit viel alkalischen Erden in einer Flüssigkeit enthalten, so wird es zweckmässiger sein, durch Zusatz von Salmiak und Ammon Thonerde und Chromoxyd in der Siedehitze zu fällen und nachher wie § 52 beschrieben zu bestimmen.

Bei Abwesenheit von Chrom kann die Thonerde auch in Gegenwart der alkalischen Erden mit Uran- und Phosphorsalzlösung titrirt werden, wie dies schon in § 46 erörtert wurde.

Sind kleine Mengen Thonerde (nicht aber Chromoxyd) von

*) Chromsaurer Baryt kann sich in kohlensaurem Natron nicht bilden, sondern wird dadurch völlig zersetzt.

viel alkalischen Erden zu scheiden, so ist es sehr empfehlenswerth, durch Kochen der salzsauren Lösung und plötzlichem Uebersättigen mit essigsaurem Natron unter Zusatz von ein wenig Ammon die Thonerde auszufällen und im Filtrat die alkalischen Erden nach § 31 zu bestimmen. Dies Verfahren ist auch bei Gegenwart von Eisenoxyd, welches dadurch ebenfalls völlig abgeschieden wird, anwendbar, und hat den Vortheil vor der Fällung mit Ammon, dass es keine grosse Masse von Ammonsalzen, welche bei Gegenwart von Magnesia erforderlich sind und die Ausfällung der alkalischen Erden als Carbonate erschweren, erforderlich macht. Man kann daher unter solchen Umständen die ursprüngliche Flüssigkeit messen, dann in einem aliquoten Theile die Thonerde nach § 46 bestimmen, und in dem übrigen dieselbe wie beschrieben ausfällen, um im Filtrat die alkalischen Erden zu bestimmen.

Im Allgemeinen aber rathe ich, die Thonerde nur dann zu fällen, wenn voraussichtlich ihre Menge ein drittel Gramm nicht erreicht, weil andernfalls der Niederschlag für analytische Arbeiten zu unbequem wird und man daher besser mit der Auflösung der Thonerde in Aetznatron zum Ziele kommt.

Bei Abwesenheit von Magnesia oder wenn ihre Menge viel kleiner als die der Thonerde ist, wird der in Natronlauge unlösliche Niederschlag der alkalischen Erden ganz thonerdefrei, so dass alsdann beim Lösen desselben in Salzsäure durch Ammon keine Thonerde abgeschieden werden kann.

§ 58.

Bestimmung der alkalischen Erden und der Basen der 4. und 3. Gruppe.

(Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Uran; Thonerde, Chromoxyd; Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.)

Die im vorigen Paragraph beschriebene Methode kann mit einigen Modificationen auch bei Gegenwart der Metalle der 4. Gruppe angewandt werden.

Denkt man sich alle die in der Ueberschrift genannten Körper in einer Lösung enthalten, so wird durch folgendes Verfahren deren Bestimmung ohne Gruppentrennung ermöglicht.

Man übersättigt die saure Lösung mit essigsaurem Natron, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtrirt das dadurch gefällte Schwefelzink ab. Ist dasselbe nicht rein weiss, sondern grau von beigemengtem Schwefelnickel, so muss es nochmals in Salpeter-

säure gelöst werden und nach Uebersättigung dieser Lösung mit Natronacetat von neuem mit HS niedergeschlagen werden. Das Schwefelzink wird dann nach § 27 bestimmt und das Filtrat der 2. Fällung mit dem der ersten vereinigt.

Das zinkfreie Filtrat wird nun mit kohlensaurem und Aetznatron übersättigt und so lange gekocht, bis fast alles Ammon verjagt ist. War Chromoxyd zugegen, so muss dies gleichzeitig durch Bromzusatz in Chromsäure übergeführt werden.

Man erhält dadurch wieder alles Chrom und alle Thonerde in Lösung, während die übrigen Basen abgeschieden werden. Im Filtrat bestimmt man die Chromsäure wie im vorigen Paragraph beschrieben.

Den Rückstand löst man in heisser Salzsäure, stumpft mit kohlensaurem Natron etwas ab, kocht, und übersättigt mit essigsaurem Natron. Dadurch fällt alles Eisenoxyd nebst den kleinen Mengen von Thonerde, die im Rückstande enthalten waren, aus. Man kann letztere durch Auswaschen mit Aetzkali von dem Eisenoxyd trennen und zu dem anderen Thonerde haltigen Filtrat zufügen. Darauf wird das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst und iodometrisch nach § 34 bestimmt.

Nun können auch in dem Filtrat, welches alles Chrom (als CrO^3) und sämmtliche Thonerde enthält, beide Körper bestimmt werden, wie dies im vorigen Paragraph beschrieben wurde.

Die essigsaure Lösung, welche jetzt nur noch Kobalt, Mangan, Nickel und die alkalischen Erden enthalten kann, wird mit doppelt-kohlensaurem Natron so weit versetzt, dass sich eben ein bleibender Niederschlag bildet. Darauf wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und dadurch Nickel und Kobalt vollständig ausgefällt. Ehe man filtrirt, wird mit Essigsäure angesäuert, um etwa mitgefallene kohlensaure alkalische Erden zu lösen. Ebenso wird auch der Niederschlag auf dem Filter mit schwacher Essigsäure so lange ausgewaschen, bis das Durchlaufende von oxalsaurem Ammon nicht getrübt wird.

Die gefällten Schwefelverbindungen von Kobalt und Nickel werden in Königswasser gelöst, die Lösung halbirt, jede Hälfte mit kaustischem und unterchlorigsaurem Natron übersättigt und durch Kochen beide Körper als Sesquioxyde gefällt. Die eine Portion des filtrirten Niederschlages wird mit Aetzammon zur Zersetzung von Ni^2O^3 digerirt und dann so wie die andere (nicht mit Ammon behandelte) Portion oxydimetrisch auf ihren Gehalt an Sesquioxyden geprüft, wie dies § 21 beschrieben worden. Aus beiden Titrirungen wird dann die Menge von Co und Ni ermittelt. Statt dessen kann natürlich auch eine der in § 53 angegebenen Trennungsmethoden, die aber umständlicher und nicht genauer sind, in Anwendung kommen.

Die von Schwefel-Kobalt und-Nickel abfiltrirte Lösung wird mit Essigsäure stark angesäuert, zum Sieden erhitzt und durch Bleichnatron oder Brom alles Mangan als Superoxyd daraus niedergeschlagen. Die Lösung muss dabei fortwährend sauer sein; auch kann zweckmässig der Niederschlag mit essigsaurem heissen Wasser ausgewaschen werden. Das Mangansuperoxyd wird natürlich oxydimetrisch, wie es im § 20 beschrieben, bestimmt.

Die Lösung kann jetzt nur noch die alkalischen Erden, möglicherweise aber auch Uran enthalten. Im letzteren Falle bestimmt man darin das Uran durch Titriren mit Phosphorsalz nach § 45, indem man soviel davon zufliessen lässt, bis der Probetropfen mit Ferrocyankalium keine braune Reaction ergibt. Dann setzt man zur Beseitigung des kleinen Phosphorsäureüberschusses ein paar Tropfen essigsaures Eisenoxyd hinzu, kocht und filtrirt. Das Filtrat enthält nun blos noch die alkalischen Erden. Einen aliquoten Theil davon versetzt man mit chromsaurem Kali, Salmiak und Aetzammon und fällt dadurch den Baryt. Den übrigen versetzt man mit Salmiak, oxalsaurem und Aetzammon und fügt bald darauf auch noch etwas schwefelsaures Ammon und endlich noch phosphorsaures Natron hinzu. Man erwärmt zum Sieden, lässt längere Zeit absetzen und filtrirt. Der Niederschlag, welcher allen Baryt, Strontian, Kalk und die Magnesia enthält, wird dann nach § 56 bestimmt.

Bei Abwesenheit von Chrom und unbedeutendem Thonerdegehalt kann die ursprüngliche Lösung mit essigsaurem Natron im Sieden übersättigt und so alles Eisenoxyd nebst der Thonerde niedergeschlagen werden. Aus dem essigsauren Filtrat fällt man dann erst durch HS das Zink; dann Kobalt und Nickel ebenfalls als Sulfide, und verfährt überhaupt weiter wie angegeben.

Da das so niedergeschlagene basisch-essigsaure Eisenoxyd bei Gegenwart von viel Nickel etwas davon niederreisst, so ziehe ich es in solchen Fällen vor, erst in essigsaurer Lösung das Zink durch Schwefelwasserstoff auszufällen, hierauf die Lösung mit doppelt kohlensaurem Natron zu sättigen und durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Kobalt und Nickel niederzuschlagen. Ehe filtrirt wird übersättigt man die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure, welche alles etwa mitgefällte Schwefelmangan, alles Schwefeleisen, die Thonerde und die alkalischen Erden völlig löst, Kobalt und Nickel aber zurücklässt. Da durch die Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen beim Zusatz von Salzsäure ein Gemisch entsteht, welches auch Schwefelkobalt und Nickel stark angreift, so muss in solchen Fällen der Niederschlag erst abfiltrirt werden, ehe man ihn mit stark verdünnter Salzsäure behandelt, um dadurch Nickel und Kobalt von den übrigen zu

tre nen. Ist Thonerde und Chromoxyd nicht zugegen, so kann man auch, ohne zu filtriren, mit Essigsäure ansäuern, wobei allerdings viel FeS ungelöst bleibt, welches jedoch für die Bestimmung von Kobalt und Nickel ohne Einfluss ist.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass zum Zweck der Fällung des Eisens aus essigsaurer Lösung dieses erst durch Kochen mit Salpetersäure in Oxyd zu verwandeln ist, und dass wegen der sehr unvollständigen Auflösung des Schwefeleisens in Essigsäure eine besondere Eisenbestimmung bei Gegenwart aller Basen der 4 ersten Gruppen mittels Chamäleon geboten ist.

Für den häufigeren Fall, dass Uran und Chrom nicht zugegen; Thonerde und Eisen aber die prävalirenden Substanzen sind, ist zur Vermeidung unbequemer Niederschläge folgender Weg besonders empfehlenswerth.

Man entfernt das Zink wie vorher, bringt die salzsaure Lösung zum Sieden, wirft dann zeitweise kleine Stückchen von schwefligsaurem Natron hinein und reducirt so wenigstens einen grossen Theil des Eisenoxyds zu Oxydul. Hierauf wird vom Feuer genommen und mit kohlensaurem Natron übersättigt. Dann so viel Aetznatron oder durch Alkohol gereinigtes Aetzkali zugefügt, dass die Thonerde gelöst wird. Es wird dadurch alles Eisen als leicht waschbares schwarzes Oxyduloxyd gefällt, während die schwierig auswaschbare Thonerde fast gänzlich in Lösung kommt.

Der Niederschlag wird heiss ausgewaschen, dann in Salzsäure gelöst und durch essigsaures Natron im Sieden alles Eisenoxyd nebst den kleinen Thonerdemengen, welche der Niederschlag enthielt und die nachher dem Eisenoxyd durch Kali entzogen werden, abgeschieden. Eisenoxydul, Kobalt, Nickel und Manganoxydul, sowie die alkalischen Erden (ausser Baryt, der schon beim Kochen mit schwefligsaurem Natron ganz oder grossentheils als Sulfat ausgefallen wäre und daher nicht in die salzsaure Lösung eingeht) bleiben gelöst. Man neutralisirt mit $NaOCO^2$, fällt mit HS Kobalt und Nickel als Sulfide, trennt diese durch Essigsäure von allem Mangan, den alkalischen Erden und einem Theil Eisen und bestimmt sie wie angegeben. Die Fällung des Nickels und Kobalts kann auch, wie schon bemerkt, vor der Fällung des Eisenoxyds ausgeführt werden. Alsdann ist es aber rathsam, hierauf nicht alles, wohl aber einen kleinen Theil Eisen höher zu oxydiren und das gebildete Oxyd nebst den Thonerdespuren durch essigsaures Natron zu fällen.

Das Mangan schlägt man in jedem Falle als Superoxyd in der oft beschriebenen Weise nieder, wobei allerdings auch alles noch in Lösung befindliche Eisen als Oxyd mitgefällt wird. Da letzteres aber die Bestimmung von MnO^2 durch schwefelsaures

Eisenoxydul und Chamäleon nicht im Geringsten alterirt, so ist eine Trennung nicht erforderlich.

Wie die alkalischen Erden bestimmt werden, wurde bereits erwähnt. Die alkalische Lösung, welche die Thonerde enthält, wird erst mit unterchlorigsaurem Natron gekocht, um alle schweflige Säure zu oxydiren, und dann darin die Thonerde nach § 46 bestimmt.

Bei dieser Methode, welche, wie schon bemerkt, alle unbequemen Niederschläge vermeidet, wird natürlich die Eisenbestimmung in besonderer Probe vorgenommen.

Die Uebersättigung mit Kali oder Natron hat nur den Zweck, die ebenfalls als vorhanden angenommenen grösseren Thonerdemengen zu lösen. Ist der Thonerdegehalt der Substanz daher unbedeutend, der Eisengehalt aber überwiegend, so ist die Uebersättigung mit Kali überflüssig und man hat nur nöthig, das Eisen durch schwefligsaures Natron zum Theil zu reduciren, dann die freie Säure abzustumpfen und im Sieden durch essigsaures Natron alles Eisenoxyd und die Thonerde zu fällen. Die Behandlung des Filtrats bleibt dann dieselbe wie vorher, nur dass erst das Zink aus der essigsauren Lösung mit HS niederzuschlagen ist.

Es ist nicht zu vergessen, dass die Reduction des Eisens zu Oxydul immer wegbleiben kann, sobald vorher Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. War also neben viel Thonerde Zink zugegen und hatte man dies, wie nothwendig, erst aus essigsaurer Lösung mit HS gefällt, so enthält das Filtrat blos Eisenoxydul, aber kein Oxyd, so dass es sogar gerathen ist, demselben ein paar Tropfen Bleichnatron zuzusetzen, ehe man mit kohlensaurem und Aetz-Natron übersättigt.

Es bleibt unter solchen Umständen daher die Reduction mit schwefligsaurem Natron weg.

Da Eisenoxydsalze bekanntlich aus Schwefelwasserstoff Schwefel abscheiden und dieser bei seiner milchigen Beschaffenheit das Filtriren erschwert, so ist es zweckmässig, wenn sehr viel Eisenoxyd in einer Lösung ist und Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel für kleine darin enthaltene Zinkmengen angewandt werden soll, erst den grössten Theil des Eisenoxyds in kochender schwefelsaurer Lösung durch schwefligsaures Natron zu reduciren, dann erkalten zu lassen, mit essigsaurem Natron zu übersättigen und durch HS das Zink, welches nun mit wenig freiem Schwefel abgeschieden wird, zu fällen.

Ist dagegen die Menge des Eisenoxyds nicht zu bedeutend im Vergleich zu der des Zinks, so ist diese Maassregel für die Fällung des letzteren nicht nothwendig.

Statt schwefliger Säure kann auch unterschwefligsaures

Natron zur Reduction angewandt werden. Alsdann hat man nicht nöthig, die Flüssigkeit heiss zu machen, nur hüte man sich, zu viel von dem Salze zuzusetzen, damit keine Schwefelabscheidung erfolge. Wenn die Flüssigkeit kalt und nicht zu sauer ist, tritt übrigens dies so leicht nicht ein; jedoch ist ein Ueberschuss des Salzes immer unbequem. Das unterschwefligsaure Natron hat dem schwefligsauren gegenüber den Vortheil, dass es kräftiger reducirt, ohne dass die Bildung von Schwefelsäure, welche bei Gegenwart von Baryt, Strontian und Kalk diese Basen ganz oder theilweise niederschlägt, eintritt.

§ 59.

Bestimmung der Metalloxyde der 5., 4., 3. u. 2. Gruppe.

(Kupfer, Wismuth, Blei, Silber, Cadmium, Quecksilber; Nickel, Eisen, Kobalt, Zink, Mangan; Chrom, Aluminium; Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.)

Bei Abwesenheit von Quecksilber kann die Bestimmung der einzelnen Metalle sehr gut in folgender Art ausgeführt werden, und zwar ist es hierbei gleichgiltig, ob die Metalle der 5., 3. und 2. Gruppe zugegen sind, oder nicht.

Man versetzt die Lösung mit viel Schwefelsäure, lässt längere Zeit gut absetzen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit schwefelsaurem Wasser aus. Das dadurch gefällte schwefelsaure Bleioxyd wird mit kohlensaurem Kali gekocht, alsdann das Bleicarbonat in Chromat verwandelt und nach § 24 bestimmt. Hierauf wird die freie Säure des Filtrats etwas abgestumpft und durch Salzsäure alles Silber gefällt. Das Chlorsilber wird in Ammon gelöst, daraus durch Schwefelammonium niedergeschlagen, dann in Salpetersäure gelöst und nach § 42 titrirt.

Das silber- und bleifreie Filtrat wird mit soviel kohlensaurem Natron versetzt, dass sich eben ein Niederschlag von basischem Chlorwismuth bildet, die Flüssigkeit aber sauer bleibt, und hierauf in ein gleiches Volumen heisses Wasser gegossen. Es wird so alles Wismuth als basisches Chlorwismuth niedergeschlagen. War Eisenoxyd zugegen, so muss dasselbe vorher durch Kochen der sauren Lösung mit schwefligsaurem Natron (welches man erst im Sieden zusetzt) in Oxydul verwandelt werden, widrigenfalls es zum Theil mit dem Wismuth niedergeschlagen würde.

Das Chlorwismuth wird mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in Salpetersäure gelöst und als chromsaures Salz nach § 24 bestimmt.

Die Lösung, welche die übrigen Metalle enthält, versetzt

man mit noch etwas schwefligsaurem Natron, fällt durch Rhodankalium das Kupfer aus und bestimmt es nach § 19.

Zur Fällung des Cadmiums im Filtrat versetzt man dieses mit so viel Bleichnatron, dass dadurch alle schweflige Säure oxydirt wird, stumpft dann die freie Säure mit kohlensaurem Natron ab und leitet Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein. Bei Gegenwart von viel Zink kann hierbei leicht etwas mit niederfallen. Man löst deshalb den Niederschlag nochmals in heisser Salzsäure, verdünnt stark mit Wasser und fällt durch HS alles Cadmium zinkfrei aus.

Das Filtrat enthält die Basen der 3. und 4. Gruppe, sowie einen Theil Kalk als Gips, die Magnesia und die Alkalien, die wie im vorigen Paragraph bestimmt werden.

Bei Gegenwart von Quecksilber müssen in der Regel die Metalle der 5. Gruppe durch HS gefällt und dann die einzelnen Glieder nach § 54 getrennt werden. Sind aber Wismuth und Silber nicht zugegen, so kann das Quecksilber als Chlorür nach Reduction mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung in der früher beschriebenen Weise abgeschieden werden. Blei fällt man zuvor mit Schwefelsäure und nach Entfernung des Quecksilbers die übrigen wie vorher beschrieben. Das Eisen wird, da man zur Reduction des Quecksilbers Eisenvitriol anwendet, in besonderer Portion, worin durch HS alle Metalle der 5. Gruppe ausgefällt werden, bestimmt.

Die vorige Trennungsmethode ist auch bei Gegenwart der alkalischen Erden anwendbar, denn Baryt, Strontian (letzterer völlig bei Zusatz von viel schwefelsaurem Ammon) und ein Theil Kalk fallen gleichzeitig mit dem Blei als Sulfate nieder.

Um das Bleisulfat von den andern zu trennen, kocht man mit kohlensaurem Kali, löst den Rückstand in Essigsäure, wobei $BaOSO^3$ zurückbleibt und fällt durch chromsaures Kali das Blei aus. Strontian und Kalk fällt man dann durch kohlensaures Ammon, wägt und titrirt die Salze (indirecte Methode); oder man fällt mit oxalsaurem Ammon und trennt Strontian und Kalk nach § 51. Der vorher in Lösung gebliebene Gips wird mit der Magnesia ermittelt.

Die Magnesia, welche gelöst blieb, wird, nachdem die Basen der 5. Gruppe in beschriebener Weise ausgefällt sind, mit denen der 4. und 3. Gruppe nach § 58 bestimmt.

§ 60.

Bestimmung der wichtigsten Metalle der 6. Gruppe bei Gegenwart derer der 5., 4., 3. und 2. Gruppe.

Gold und Platin lassen sich sehr leicht bei Gegenwart aller anderen Basen bestimmen. Man hat nur nöthig, die eingeengte Salzsäurelösung mit Chlorkalium und dem doppelten Volumen absoluten Alkohol zu versetzen, um alles Platin als $KClPtCl^2$ zu fällen und das Filtrat mit Oxalsäure zu kochen, um das Gold metallisch niederzuschlagen. Waren Blei und Wismuth zugegen, so kann das Blei vorher durch Schwefelsäure, das Wismuth durch Salzsäure und viel Wasser entfernt werden. Silber fällt vorher schon aus; und Kupfer, welches gelöst bleibt, ist nicht hinderlich.

Ein noch einfacherer und sehr genauer Weg zur Bestimmung der beiden edelsten Metalle in Gegenwart aller übrigen besteht darin, dass man einen Streifen blankes Kupfer in die Lösung einlegt und nach etwa 12 Stunden herausnimmt. Man streift dann mit einem Messer alles daran haftende Gold und Platin ab und bringt das etwa noch aus der Lösung niedergeschlagene, aber nicht am Kupfer haftende, nach dem Abgiessen der Flüssigkeit, hinzu.

Nachdem man das Kupfer sorgfältig abgeschabt hat, werden die in eine Porzellanschale gebrachten Metalltheilchen mit Salpetersäure, welche ganz chlorfrei sein muss, übergossen und so alle fremden Metalle aufgelöst, während Gold und Platin zurück bleiben. Diese werden dann im Porzellantiegel geglüht und gewogen. Hierauf löst man sie, wenn beide gleichzeitig zugegen sind, in Königswasser, fällt durch Zusatz von einigen Stückchen kohlensaurem Ammon (welches bis zur möglichsten Abstumpfung der freien Säure zugesetzt wird und dabei genügende Mengen Salmiak bildet) unter Zusatz von 3—4 Volumen absoluten Alkohol alles Platin aus. Nach 12—14 Stunden wird filtrirt, der Niederschlag mit 80% Weingeist ausgewaschen, dann mit dem Filter (und zwar darin eingehüllt) in einen Porzellantiegel gebracht und gelinde erhitzt, bis aller Salmiak entwichen. Hierauf wird der Deckel vom Tiegel abgenommen und dieser zur völligen Verbrennung des Filters schief gestellt und stark erhitzt. Das zurückbleibende Platin wird dann gewogen und gibt nach Abzug des Gewichts von Gold und Platin das des Goldes. Will man indess letzteres auch direct bestimmen, so braucht das platinfreie Filtrat nur zur Trockne verdampft und geglüht zu werden. Der Rückstand enthält dann alles Gold.

Bei der Fällung des Platins als Platinsalmiak enge man die

Elüssigkeit vor dem Zusatz des Alkohols möglichst ein, so dass sie höchstens noch 10 CC. beträgt, dann giesse man das 4fache Volumen absoluten Alkohol hinzu und lasse 12 Stunden stehen, ehe filtrirt wird. Noch besser thut man, die Lösung von Gold und Platin in Königswasser unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, alsdann den Rückstand in 5—10 CC. Wasser zu lösen und soviel festes Salmiak hinzuzufügen, dass dadurch alles Platin gefällt wird. Hierauf kann nochmals bis fast zur Trockne verdampft und dann mit dem 4- oder mehrfachen Volumen absoluten Alkohol übergossen werden.

Bei der Bestimmung von Zinn, Antimon und Arsen in Gegenwart der Basen der 5., 4., 3. und 2. Gruppe kann deren gleichzeitige Fällung mit den Metallen der 5. Gruppe meist nicht umgangen werden, indem alle besseren Trennungen der 3 Körper der 6. Gruppe die Schwefelverbindungen voraussetzen.

Man kann in diesem Falle folgendermaassen arbeiten:

Die salzsaure Lösung wird mit schwefligsaurem Natron (zur Reduction des Arsens) gekocht; war Zinnchlorür zugegen, so wird dieses vorher durch ein paar Tropfen Chlornatron in Chlorid verwandelt. Nachdem die freie schweflige Säure weggekocht, fällt man durch Einleiten von HS in die nicht zu saure Lösung alle Metalle der 5. und 6. Gruppe aus, lässt die stark nach dem Gase riechende Flüssigkeit einige Zeit stehen und filtrirt. Hierauf digerirt man den feuchten Niederschlag mit kohlensaurem Ammon, welches durch Auflösen des festen und möglichst verwitterten (also fast doppeltsauren) Salzes bereitet wird. Nach etwa einer Viertelstunde wird filtrirt und im Filtrat das Arsen. nachdem es durch ammoniakalische Silberlösung, wie § 55 beschrieben, von allem Schwefel befreit worden, nach § 32 als arsenige Säure bestimmt.

Das Schwefelarsen kann man auch durch Salzsäure, welche es nicht löst, von anderen Schwefelmetallen, wie Schwefel-Zinn, -Antimon, -Cadmium, -Blei, -Wismuth, trennen; und es ist bereits in § 55 hierauf aufmerksam gemacht worden. Indess ist die Trennung durch kohlensaures Ammon auch bei Gegenwart von Antimon genau genug, um vor der Behandlung mit Salzsäure, welche das Antimon löst, in Anwendung kommen zu können. Man beachte nur, dass mit den Schwefelmetallen nicht zugleich freier Schwefel niedergeschlagen werde, dass also die zur Reduction benutzte schweflige Säure durch anhaltendes Kochen möglichst beseitigt werde. War Eisenoxyd zugegen, so muss es durch Kochen mit diesem Reductionsmittel erst vollständig in Eisenoxydul verwandelt werden.

Die Reduction gelingt am besten, wenn man erst die Lösung für sich zum Sieden erhitzt und dann von Zeit zu Zeit schwef-

ligsaures Natron in Stückchen zufügt. Verfährt man umgekehrt, so stösst die Flüssigkeit heftig beim Kochen, was so nicht geschieht.

Will man statt schwefliger Säure, deren nothwendige Entfernung Schwierigkeiten macht, ein anderes, bequemeres Reductionsmittel für Arsensäure anwenden, so ist dies das Kupferoxydul. Dieses reducirt beim Auflösen in der sauren Lösung alle Arsensäure und das Eisenchlorid, nicht aber das Zinnchlorid. Natürlich muss in diesem Falle etwa anwesendes Kupfer in besonderer Probe ermittelt werden, wenn nicht der Kupfergehalt des angewandten Oxyduls genau bekannt ist. Enthielt die Lösung Quecksilber, so kann bei Anwendung des Kupferoxyduls häufig der ganze Gehalt als Chlorür abgeschieden werden, wodurch eine rasche Bestimmung desselben ermöglicht wird.

Das Kupferoxydul kann leicht durch Auflösen von Kupfervitriol in mit viel Weinsäure versetztem Zuckerwasser, Erwärmen zum Sieden und Uebersättigen mit Kalilauge niedergeschlagen werden.

Handelt es sich blos darum, den Antimongehalt kennen zu lernen, ohne auf die Bestimmung der Metalle der 5. Gruppe Rücksicht zu nehmen, so hat man nur nöthig, die Schwefelverbindungen mit einer Mischung von 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen Wasser zu erwärmen, um alles Antimon, Zinn und einige Metalle der 5. Gruppe zu lösen; hierauf die Lösung mit Weinsäure zu versetzen und mit kohlensaurem Natron zu übersättigen. Das Antimon befindet sich dann als SbO^3 in gleichzeitiger Lösung mit solchen Metallen, welche von Iod nicht höher oxydirt werden wie die Oxyde von Blei, Wismuth, Cadmium und Zinn. Infolge dessen kann bei Gegenwart dieser das Antimon in bekannter Weise nach § 31 titrirt werden.

Auch das Zinn kann in Gegenwart der genannten Metalle bestimmt werden, indem man die salzsaure Lösung mit Zinkstaub kocht, wodurch alles Zinn, Wismuth, Antimon (welches sich theilweise verflüchtigt) und ein Theil des Cadmiums und Bleies metallisch gefällt werden. Giesst man dann, ohne zu filtriren, neue Salzsäure hinzu und erwärmt, bis keine Gasentwickelung mehr eintritt und alles Zinn als Chlorür gelöst ist, so kann diese Lösung, mit Seignettesalz und kohlensaurem Natron übersättigt, mit Iod auf ihren Zinngehalt geprüft werden.

Sind also Zinn und Antimon bei Gegenwart der Metalle der 5. Gruppe zu bestimmen, so fällt man alle durch Schwefelwasserstoff (Zinn als Sulfid), löst in Salzsäure, filtrirt und theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile. In dem einen bestimmt man das Antimon, in dem anderen das Zinn wie eben beschrieben. War Arsen zugegen, so bleibt dies als AsS^3 unge-

löst, oder kann vorher auch durch kohlensaures Ammon von den übrigen Schwefelmetallen getrennt werden.

Wenn es sich darum handelt, sowohl die Metalle der 5. Gruppe, als auch Zinn, Arsen und Antimon zu bestimmen, so führt der folgende Weg am raschesten zum Ziele.

Man theilt die Lösung in 2 Theile. In der einen Portion löst man aus den durch HS gefällten Schwefelverbindungen der 5. und 6. Gruppe erst das Arsen durch kohlensaures Ammon auf und bestimmt es. Hierauf wird der Rückstand mit 3fach verdünnter Salzsäure behandelt und so auch Zinn und Antimon bestimmt.

In der zweiten Portion, welche zur Ermittelung der Metalle der 5. Gruppe dient, digerirt man die ebenfalls durch HS gefällten Schwefelmetalle der 6. und 5. Gruppe mit gelbem Schwefelammonium, filtrirt und verfährt mit dem Rückstande, welcher dann nur die Metalle der 5. Gruppe enthält, nach § 54.

Dritter Abschnitt.

Trennung und Bestimmung der wichtigsten Säuren.

Für die Bestimmung und Trennung der Säuren ist es häufig von Wichtigkeit, sie an solche Basen zu binden, welche mit den verschiedenen Reagentien, die für die Trennung der einzelnen Säuren erforderlich sind, lösliche Verbindungen geben. Solche Basen sind die Alkalien.

Um die verschiedenen Säuren an Alkalien zu binden, können mehrere Wege eingeschlagen werden. In vielen Fällen genügt längeres Kochen mit kohlensaurem Kali oder Natron, um die in einer Substanz enthaltene Säure als Kalisalz in Lösung zu erhalten. So sahen wir beispielsweise, dass frisch gefällter schwefelsaurer Strontian durch Kochen mit kohlensaurer Kalilösung in kohlensauren Strontian verwandelt wird, während die Schwefelsäure an Kali gebunden in Lösung kommt. In gleicher Weise lassen sich mehrere andere unlösliche Verbindungen, wie phosphorsaures, oxalsaures und schwefelsaures Bleioxyd, chromsaurer Baryt, Gips etc. zerlegen. In manchen Fällen dagegen lässt sich die in einer Substanz enthaltene Säure nur durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien in Lösnng bringen, wie wir dies beim schwefelsauren Baryt und vielen Silicaten kennen gelernt haben.

Zur Trennung der Säuren von den durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen kann man diese Fällungsmittel, falls nicht eben Schwefelverbindungen zur Analyse vorliegen oder die Säure dadurch selbst zersetzt oder niedergeschlagen wird, in fast allen Fällen benutzen.

Aus Vorhergehendem ist ersichtlich, dass es zweckmässig ist, die Trennung und Bestimmung der Säuren in einer besonderen Probe vorzunehmen, da die Gegenwart mancher Basen dieselbe mehr oder weniger beeinträchtigt.

Bei der Beschreibung der Trennungs- und Bestimmungsmethoden der einzelnen Säuren wird da, wo eine Trennung von den Basen erforderlich, dieselbe eingehend beschrieben werden.

§ 61.

Gruppeneintheilung der Säuren.

Die Bestimmung der Säuren kann in vielen Fällen, ohne eine vorherige Trennung derselben von einander, vorgenommen werden. So lässt sich die Schwefelsäure durch Chlorstrontium bei Gegenwart von Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure etc. bestimmen. Die Menge des Chlors in löslichen Chlormetallen wird durch Silberlösungen bei Anwesenheit von Salpetersäure, Phosphorsäure (bei Zusatz von essigsaurem Kalk), Schwefelsäure ebenso genau feststellt, als dies bei Abwesenheit dieser Körper geschehen kann.

Unter gewissen Umständen jedoch können die Säuren nicht unabhängig von einander bestimmt werden. So liesse sich die Menge des in einer Lösung enthaltenen Chlors bei Gegenwart von Schwefelwasserstoffsäure oder Schwefelalkalien nicht direct durch Titrirung mit Silberlösung ermitteln. — Bestimmung der Phosphorsäure durch Uran wird durch die Gegenwart von viel Chromsäure beeinträchtigt; sowie überhaupt die Anwesenheit einiger Säuren die directe Bestimmung anderer mehr oder weniger verhindert.

In solchen Fällen ist es unerlässlich, eine Trennung vorzunehmen, und aus diesem Grunde halte ich es für zweckmässig, die wichtigsten Säuren in gewissen Gruppen zusammen zu stellen, wobei ich die direct bestimmbaren Säuren nach ihrem Verhalten gegen Silberlösungen den ersten beiden Gruppen, die indirect bestimmbaren der dritten Gruppe zuordne.

Demnach gruppiren sich die wichtigsten Säuren wie folgt:

Direct bestimmbare Säuren.		Indirect zu bestimmende Säuren
I.	II.	III.
durch Silberlösung in salpetersaurer Flüssigkeit unfällbar.	durch Silbsrlösung in salpeter- oder schwefelsaurer Flüssigkeit fällbar.	
Arsensäure Arsenige Säure Chromsäure Schwefelsäure Phosphorsäure Borsäure Oxalsäure Kohlensäure Kieselsäure Fluorwasserstoffsäure	Chlorwasserstoffsäure Bromwasserstoffsäure Iodwasserstoffsäure Cyanwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffsäure	Salpetersäure und die Säuren des Chlors, Iods und Broms.

Es versteht sich wohl von selbst, dass nicht alle Säuren gleichzeitig vorkommen können, da sich viele in saurer, einige sogar in alkalischer Lösung gegenseitig zersetzen. So werden fast alle Säuren der dritten Gruppe in saurer Lösung von denen der zweiten zersetzt; Chromsäure und Oxalsäure oder die Säuren der 2. Gruppe zersetzen sich in saurer Lösung; Kohlensäure wird von fast allen ausgetrieben; Iod- und Schwefelwasserstoff bekanntlich in kohlensauren Alkalien von ClO zersetzt u. s. w.

Die Säuren der ersten beiden Gruppen unterscheiden sich von denen der dritten Gruppe lediglich dadurch, dass erstere auf maassanalytischem Wege zumeist in ihrer wahren Form, letztere dagegen in Form gewisser, durch sie veranlasster Zersetzungsproducte bestimmt werden können; so wird z. B. die Phosphorsäure direct durch Titrirung mit Uran, die Chlorsäure dagegen als freies Iod, welches sie bei Zusatz von Salzsäure und Iodkalium ergibt, bestimmt.

§ 62.

Bestimmung der Säuren der 1. Gruppe.

(Arsensäure, arsenige Säure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Fluorwasserstoffsäure).

Wir wollen zuerst betrachten, wie diese Säuren, als lösliche Salze, also an Alkalien gebunden, von einander getrennt und bestimmt werden, und alsdann specieller darauf eingehen, wie die Bestimmung dieser Säuren bei Gegenwart anderer Basen zu modificiren ist.

A) Bei Abwesenheit von Fluorwasserstoffsäure und Borsäure.

Sind die Säuren als Alkalisalze in Lösung, so kommt es darauf an, zuerst die Kieselsäure abzuscheiden und zu bestimmen. Man erwärmt zu diesem Zwecke die Lösung mit Chlorammonium bis zum Kochen. Die dadurch gefällte Kieselsäure wird abfiltrirt, ausgewaschen und dann ihrem Gewichte nach, wie § 49 angegeben wurde, bestimmt.

Zur Trennung der Säuren des Arsens von allen anderen Säuren dieser Gruppe kann man erstere Verbindung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen ausfällen, und in dem Niederschlage die Menge des Arsens, resp. der Säuren desselben, nach § 55 bestimmen*). Kommt es aber darauf an, in Verbindungen, welche sowohl Arsensäure als arsenige Säure enthalten, die Menge beider zu bestimmen, so verfährt man folgendermaassen. Man bestimmt in der alkalischen Lösung beider die Menge der arsenigen Säure durch Iodtitrirung nach § 32, säuert hierauf die Lösung mit Salzsäure an und verwandelt durch Erwärmen mit schwefliger Säure alle AsO^5 in arsenige Säure. Nachdem man durch Kochen den Ueberschuss der schwefligen Säure verjagt, übersättigt man mit kohlenraurem Natron und bestimmt durch Iodtitrirung die Menge der arsenigen Säure wie vorher. Zieht man von der letztgefundenen Quantität die zuerst gefundene der arsenigen Säure ab, so ergibt die Differenz diejenige Menge von arseniger Säure, welche in der zuerst untersuchten Lösung als Arsensäure enthalten war.

Die Bestimmung der Chromsäure kann bei Abwesenheit anderer oxydirend oder reducirend wirkender Säuren durch Eisenoxydulsalze und Chamäleon nach § 22 vorgenommen werden. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxalsäure (was nur in alkalischer Lösung möglich ist) kann letztere vorher durch Chlorcalciumlösung unter Zusatz von essigsaurem Natron ausgefällt werden. Sollen neben der Chromsäure noch andere Säuren der ersten Gruppe bestimmt werden, so ist es nöthig, dieselbe durch Alkohol in salzsaurer Lösung zu reduciren und das gebildete Chromoxyd durch Kochen mit Ammoniak auszufällen. Bei Gegenwart von Oxalsäure oder Phosphorsäure müssen diese vor der Reduction des Chromoxyds durch Chlorcalcium aus der alkalischen Lösung gefällt und im Niederschlag, wie bald gezeigt werden wird, bestimmt werden.

Die Bestimmung der übrigen Säuren dieser Gruppe kann

*) Die Trennung der Arsensäuren von den anderen Säuren der 1. Gruppe durch Schwefelwasserstoff ist für die Bestimmung der Phosphorsäure, Oxalsäure und Chromsäure nach den zu beschreibenden Methoden unerlässlich.

bei Abwesenheit von Fluorwasserstoffsäure ohne vorherige Trennung derselben von einander in einzelnen Portionen vorgenommen werden. Die Schwefelsäure kann mittels salpetersaurem Strontian alkalimetrisch nach § 12 quantitativ ermittelt werden. Die Phosphorsäure lässt sich durch Titriren der essigsauren Lösung mit Probe-Uranlösung nach der in § 45 angegebenen Methode bestimmen, wobei jedoch vorhandene Oxalsäure erst durch Erwärmen mit Brom als Kohlensäure zu entfernen ist. Die Menge der Oxalsäure kann in der salzsauren Lösung durch Chamäleontitrirung nach § 17 gefunden werden; die der Kohlensäure endlich lässt sich durch Ansäuern der ursprünglichen Substanz nach § 11 ermitteln.

B) Bei Anwesenheit von Fluorwasserstoffsäure und Borsäure und ohne Rücksicht auf die besonders zu bestimmende Kohlensäure.

Man versetzt die von Ammoniaksalzen freie Lösung mit kohlensaurem Natron, fügt dann eine nicht unbedeutende Menge von essigsaurer Kalklösung hinzu, so dass ein Ueberschuss desselben gelöst bleibt und fällt dadurch vollständig: alles Fluor, die Oxalsäure und Phosphorsäure; unvollständig dagegen: die Schwefelsäure und nur einen ganz geringen Theil der Borsäure. Nachdem man den Niederschlag längere Zeit absetzen gelassen, filtrirt man ihn ab und digerirt ihn mit Essigsäure. Es wird dadurch der borsaure, phosphorsaure*) und der im Niederschlag nebenbei enthaltene kohlensaure Kalk vollständig gelöst. Man filtrirt ab und wäscht den Niederschlag mit viel Wasser aus, um etwa noch darin enthaltenen schwefelsauren Kalk zu entfernen. Der Niederschlag auf dem Filter, welcher dann nur noch oxalsauren Kalk und Fluorcalcium enthalten kann, wird getrocknet und geglüht. Man wägt hierauf den aus kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium bestehenden Glührückstand und behandelt ihn mit einer gemessenen Menge Normalsalzsäure, filtrirt das dabei ungelöst gebliebene Fluorcalcium ab und bestimmt im Filtrat die Menge des gelösten Kalks alkalimetrisch nach § 6. Aus der Quantität des letzteren kann die Menge der Oxalsäure nach der Formel, welche die Zersetzung des oxalsauren Kalks durch Glühen angibt, berechnet werden, nach der Gleichung

$$CaOC^2O^3 = CaOCO^2 + CO.$$

Zieht man die gefundene Menge des kohlensauren Kalks von

*) Ebenso die arsensauren Verbindungen, welche möglicherweise im Niederschlage enthalten sein könnten.

dem Gewicht des Glührückstandes ab, so ergibt der Rest die Quantität des Fluorcalciums, aus welcher die der Fluorwasserstoffsäure berechnet werden kann.

Die nach der Fällung durch essigsauren Kalk und nach Behandeln des Niederschlags mit Essigsäure entstandenen Filtrate werden zusammengegossen*) und die einzelnen Säuren, mit Ausnahme der Borsäure, wie vorher bestimmt. In Betreff der Bestimmung der letzteren gilt Folgendes.

Man versetzt die kalkhaltige essigsaure Lösung, aus welcher man Chromsäure und die Säuren des Arsens nach den in *A)* angegebenen Verfahren entfernt hat, mit Oxalsäure und fällt dadurch den Kalk vollständig aus. Nachdem dieser abfiltrirt, fügt man salmiakhaltige ammoniakalische schwefelsaure Magnesialösung zum Filtrat hinzu und wäscht den Niederschlag, welcher alle Phosphorsäure enthält, mit heissem Wasser aus. Man filtrirt, verdampft das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, glüht gelinde, wäscht den Rückstand gut mit heissem Wasser aus und glüht ihn nochmals. Nach dem Erkalten wägt man denselben, löst ihn in einer gemessenen Menge Normalsalzsäure auf und bestimmt die darin enthaltene Magnesia nach § 6. Zieht man die Menge der letzteren von dem Gewichte des Glührückstandes ab, so ergibt der Rest die Menge der Borsäure. Es ist bemerkenswerth, dass borsaure Magnesia in ammoniakalischer Salmiaklösung löslich, während die phosphorsaure Ammonmagnesia darin unlöslich ist. Man hat daher bei der Fällung der Phosphorsäure viel Salmiak zuzusetzen. Noch genauer wird das Resultat, wenn man das Filtrat und Waschwasser des ersten Glührückstandes nochmals zur Trockne abdampft, glüht, mit heissem Wasser auswäscht und den dann erhaltenen Rückstand in gleicher Weise bestimmt. (Stromeyer).

Nachdem in Vorigem gezeigt worden, welche Trennungen der einzelnen Säuren von einander zum Zweck ihrer Bestimmung erforderlich, ist in Betreff deren Trennung von den Basen folgendes zu berücksichtigen.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Bestimmung der meisten Säuren der ersten Gruppe verlangt, dass dieselben nicht mit den durch HS oder AmS fällbaren Metalloxyden, mit Ausnahme etwa des Bleioxyds, verbunden seien.

Gehen wir die einzelnen Säuren der ersten Gruppe der Reihe nach durch, so stellt sich dabei in Betreff deren

*) Sollte dadurch ein Niederschlag entstehen, so löst man denselben durch Zusatz von Essigsäure.

Trennung von den Basen (unter der Voraussetzung, dass die im Vorigen beschriebenen nothwendigen Scheidungen von anderen die Bestimmung beeinträchtigenden Säuren ebenfalls geschieht), Folgendes heraus.

Die Säuren des Arsens werden bekanntlich in alkalischer Lösung iodometrisch als AsO^3 bestimmt; mithin sind solche Basen, welche mit Hilfe von Weinsäure in alkalische Lösung gebracht werden können und unter solchen Umständen weder durch freies Iod oxydirt werden, noch reducirend auf Arsensäure wirken, noch der Flüssigkeit eine Farbe ertheilen, ohne Einfluss. Arsenige Säure kann daher in Gegenwart der Alkalien, kleinen Mengen alkalischen Erden, der Thonerde, des Zinkoxyds, Cadmiumoxyds und des Zinnoxyds durch Iodlösung titrirt werden. Nur bei Gegenwart von Thonerde oder den Oxyden der Schwermetalle ist es nöthig, die Lösung mit Seignettesalz oder Weinsäure zu versetzen, wodurch diese Verbindungen durch kohlensaures Natron gelöst werden; die Verbindungen der arsenigen Säure mit den alkalischen Erden braucht man nur in Salzsäure zu lösen und mit doppeltkohlensaurem Natron zu übersättigen. Der sich dabei bildende Niederschlag ist für die Titrirung ohne Einfluss, darf aber, da er noch etwas arsenige Säure enthalten kann, welche dessenungeachtet durch Iodlösung höher oxydirt wird, nicht abfiltrirt werden.

Es beschränkt sich somit die Trennung des Arsens von den Basen zum Zweck der Bestimmung des ersteren nur auf eine Anzahl Schwermetalle. Da sich Arsen jedoch mit Leichtigkeit von vielen Schwermetallen scheiden lässt, so ist diese Trennung ziemlich einfach. Man hat nur nöthig, nachdem etwa vorhandene Arsensäure durch Cu^2O oder SO^2 in saurer Lösung reducirt worden, sämmtliches Arsen mit den Metallen der 5. und 6. Gruppe durch HS in der Wärme zu fällen und aus dem Niederschlage mittels kohlensaurem Ammon das Arsen in Lösung zu bringen. Durch Zersetzung dieser Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung, Ansäuern mit Salzsäure und Filtriren erhält man ein Filtrat, worin nach Uebersättigung mit doppeltkohlensaurem Natron direct mit Iod der Arsengehalt ermittelt werden kann.

Dass in gleicher Weise (nämlich durch Fällung als Schwefelarsen) das Arsen auch von allen Säuren der ersten Gruppe getrennt wird, ist bereits am Anfange dieses Paragraphen erwähnt worden.

Die Chromsäure kann, sofern nicht andere, sie in saurer Lösung stark reducirende Säuren (HS, SO^2, HJ, S^2O^2, C^2O^3, AsO^3, NO^3 etc.) oder Eisenoxydulsalze oxydirende Stoffe (NO^3, Cl, Br, Mn^2O^7, ClO^3 etc.) zugegen sind; kurz alle solche Substanzen fehlen, welche auf deren Reduction mit gemessener Eisenvitriol-

lösung von Einfluss sind, in Gegenwart fast aller Metalle in salz- oder schwefelsaurer Lösung besimmt werden.

Nur die Metalle der 6. Gruppe, mit Ausnahme des Zinnoxyds (nicht Oxyduls) sowie Quecksilber und Kupfer (letzteres, wenn es in grossen Mengen vorhanden ist), stören oder beeinträchtigen die Chromsäurebestimmung und müssen daher von ihr getrennt werden. Diese Trennung geschieht durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, wobei freilich die Chromsäure reducirt wird. Um sie wiederzugewinnen übersättigt man das Filtrat mit kohlensaurem- und Aetzkali und kocht mit Brom. Hierbei werden, wenn zugegen, eine grosse Anzahl von Metallen der 2. und 4. Gruppe, aber keine Chromsäure abgeschieden. Nachdem diese abfiltrirt, fällt man aus dem Filtrat die Chromsäure mit Chlorbaryum und bestimme sie dann, wie bekannt, mit Eisenvitriol. Chromsaures Kupferoxyd kann direct mit Kali zerlegt werden.

Die Ausfällung der Chromsäure muss auch dann geschehen, wenn die vorhergenannten reducirenden oder oxydirenden Säuren zugegen sind. Die ersteren können mit Chromsäure nur in alkalischer Lösung vorkommen, da sie dieselbe in saurer Lösung reduciren. Ist AsO^3 oder AsO^5 zugegen, so fällt man diese erst durch essigsauren Kalk aus, das genügend arsenfreie Filtrat wird dann mit Chlorbaryum versetzt und so alle Chromsäure gefällt.

Auch bei Gegenwart der oxydirenden Säuren kann Chromsäure aus alkalischer Lösung in gleicher Weise gefällt werden, wenn keine Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe zugegen sind.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei Gegenwart von Mn^2O^7 oder MnO^3 das Mangan erst durch Zusatz von Weingeist in alkalischer Lösung als MnO^2 abzuscheiden ist.

Enthält die Lösung nebst oxydirenden Säuren Metalle der 1. und 5. Gruppe, so ist es am besten, erst aus der sauren Lösung durch HS die der 5. Gruppe zu entfernen, hierauf mit Kali zu übersättigen und ohne zu filtriren durch Kochen mit Brom das gebildete Chromoxyd in Chromsäure zu verwandeln und diese im Filtrat durch BaCl zu fällen.

Schwefelsäure kann bei Gegenwart sämmtlicher darin löslicher Metalloxyde und Säuren aus salpetersaurer Lösung mittels salpetersaurem Strontian unter Zufügung eines der Flüssigkeit gleichen Volumens 95%. Alkohols gefällt und nach § 12 bestimmt werden.

Schwefelsaures Bleioxyd, Gips und schwefelsaurer Strontian werden durch kohlensaures Kali im Sieden völlig zerlegt. Aus dem alle Schwefelsäure enthaltende Filtrat fällt man dieselbe nach dem Ansäuern mit salpetersaurem Strontian und Spiritus und bestimmt sie wie vorher. Waren die 3 Sulfate rein oder

enthielten sie solche Verbindungen, welche von kohlensaurem Kali nicht angegriffen werden, so kann die Zersetzung mit gemessenem normal-kohlensaurem Kali geschehen und im Filtrat die Schwefelsäure durch alkalimetrische Restbestimmung nach § 14 gefunden werden.

Die Trennung der Phosphorsäure von den Basen habe ich bereits in § 45 ausführlich beschrieben.

Die Borsäure wird, wie bereits beschrieben, als Magnesiasalz bestimmt und muss in Folge dessen von allen Basen ausser den Alkalien und der Magnesia getrennt werden. Dies geschieht folgendermaassen. Man fällt aus saurer Lösung zunächst durch HS alle Metalle der 5. und 6. Gruppe. Hierauf versetzt man mit Brom, übersättigt mit essigsaurem Ammon und fällt kalt durch Phosphorsalz alle Thonerde, Eisenoxyd und Uranoxyd, sowie auch einen Theil etwa vorhandenen Chromoxyds und fast alles Mangan (als MnO^2) aus. Ehe filtrirt wird fügt man, um auch alle Phosphorsäure zu entfernen, essigsaures Bleioxyd hinzu. Nachdem der Niederschlag mit essigsaurem Ammon gut ausgewaschen, wird das Filtrat mit Oxalsäure und Schwefelammonium versetzt und mit Ammon übersättigt. War Baryt zugegen, so wird auch schwefelsaures Ammon zugesetzt.

Es fallen dadurch alle Metalle der 2., 3. und 4. Gruppe, sowie das zugesetzte Blei. Nachdem diese abfiltrirt, versetzt man, falls die Lösung nicht schon Magnesia enthielt, mit ammoniakalischer Bittersalzlösung, und bestimmt dann die Borsäure wie vorher angegeben.

Oxalsäure wird aus schwach essigsaurer Lösung als Kalk- oder Bleisalz gefällt; die Metalle der 5. und 6. Gruppe sind vorher durch HS zu entfernen. Bei Abwesenheit oxydirender oder reducirender Säuren kann sie in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Blei, Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Thonerde, Chromoxyd und den alkalischen Erden durch Chamäleon bestimmt werden.

Kohlensäure kann bei Gegenwart aller Basen nach § 11 bestimmt werden, ebenso Kieselsäure nach § 49, Seite 116.

Fluorwasserstoff wird stets als CaF gewogen; als solches kann er aus allen löslichen Fluorverbindungen mittels Chlorcalcium und kohlensaurem Ammon gefällt werden. Der Niederschlag ist durch verdünnte Salzsäure von anderen mitgefällten Basen zu befreien. Die unlöslichen Fluorverbindungen werden nach § 48 aufgeschlossen.

§ 63.

Bestimmung der Säuren der 2. Gruppe.

(Chlor-, Brom-, Iod-, Cyan- und Schwefel-Wasserstoffsäure).

Wie schon früher bemerkt wurde, zeichnen sich die Säuren dieser Gruppe von denen der 1. Gruppe dadurch aus, dass sie sämmtlich aus salpetersaurer Flüssigkeit durch Silbersalze gefällt werden. Man kann sie daher unter Umständen, welche die gegenseitige Zersetzung ausschliessen, auf diese Weise von denen der 1. Gruppe trennen.

In der Regel können jedoch die Säuren der 2. Gruppe auch bei Gegenwart derer der 1. Gruppe bestimmt werden.

Enthält eine Flüssigkeit sämmtliche Säuren der 2. Gruppe an Alkalien gebunden, so ist es am zweckmässigsten, aus dieser Lösung zuerst den Schwefelwasserstoff abzuscheiden und zu bestimmen. Man giesst zu diesem Zwecke die zu untersuchende Flüssigkeit zu einer ammoniakalischen Zinklösung, bestimmt den gefällten Schwefelzink nach § 27 und berechnet daraus die Menge des in der gesammten Lösung enthaltenen Schwefelwasserstoffs. Das schwefelwasserstofffreie Filtat wird in zwei gleiche Theile getheilt. In dem einen bestimmt man die Menge des Cyans nach § 44, den anderen übersättigt man mit Kali, fügt Eisenvitriol hinzu und erwärmt. Darauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure etwas an und filtrirt den alles Cyan als Eisendoppelsalz enthaltenden Niederschlag ab. Im Filtrat bestimmt man dann Chlor, Iod und Brom nach § 41.

In Bezug auf die Trennung der Säuren der 2. Gruppe von denen der 1. in unlöslichen Verbindungen und von den Basen mögen hier noch einige Bemerkungen Platz finden.

In Silicaten, welche Chlor enthalten und durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salpetersäure aufschliessbar sind, kann man das Chlor in der klaren Lösung direct durch Silber titriren und bestimmen. Sind die Silicate aber nur sehr schwierig durch Säuren, dagegen durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien aufschliessbar, so entfernt man aus der Lösung die Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Ammoniak, und bestimmt im Filtrat, welches man mit Salpetersäure ansäuert, die Menge der Chlorwasserstoffsäure wie vorher.

Um Chlor von Fluor in Lösungen zu trennen, ist es zwar zulässig, die Lösung direct durch Silbertitrirung auf ihren Chlorgehalt zu prüfen, jedoch ist es jedenfalls geeigneter, das Fluor erst durch essigsauren Kalk, wie im vorigen Paragraph beschrieben

wurde, auszufällen und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate das Chlor zu bestimmen.

Es ist zu berücksichtigen, dass Chlor-, Brom- und Iodmetalle ausser den betreffenden Silber-, Blei- und Wismuthverbindungen darch kohlensaures Kali vollständig zerlegt werden, so dass alles Chlor, Brom und Iod in die alkalische Lösung gelangt. Die Silber-, Blei- und Wismuthverbindung wird durch HS zerlegt. Letztere, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure gelöst. Bleichlorid,-Bromid oder-Iodid löst man in Aetzkali und fällt durch HS alles Blei aus. Die Hallogenverbindungen des Silbers zersetzt man durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali, Chlorsilber durch Lösen in Ammon und Fällen des Silbers mit HS.

Diese Trennung von den Basen ist jedenfalls immer zweckmässig, wenn auch nicht immer nothwendig; da salpetersaures Silber die Halogene fast bei Gegenwart aller Metalle (Quecksilber- und Chromchlorid ausgenommen) ebenso gut fällt, als aus den Alkaliverbindungen. Man hat aber den Vortheil, die alkalische Lösung sofort titriren zu können, wogegen eine Fällung des Silbersalzes erst dessen Zersetzung erfordert. Da sich aber Chlor, Brom und Iod auch bei Gegenwart aller Säuren der 1. Gruppe, mit Ausnahme der des Arsens und der Phosphorsäure (welche im Filtrat durch essigsauren Kalk entfernt werden können) bestimmen lassen, so ist diese Trennung doppelt zweckmässig.

Auch das Cyan kann in Gegenwart fast aller Säuren der 1. Gruppe, ja sogar auch bei Anwesenheit von Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff durch Silber bestimmt werden. Wie es von den Basen getrennt wird, davon war in § 44 die Rede. Erwähnt sei noch, dass Cyansilber durch Ammon gelöst und Schwefelwasserstoff zersetzt werden kann.

Der Schwefel wird für maassanalytische Zwecke entweder als Schwefelwasserstoff oder als Schwefelsäure bestimmt. Die erstere Bestimmung ist nur dann vortheilhaft und zulässig, wenn die Schwefelverbindung frei von solchen Stoffen ist, welche oxydirend auf Schwefelwasserstoff einwirken (Salpetersäure), und aller Schwefel durch Ansäuern mit Salzsäure in Schwefelwasserstoff verwandelt wird. Diesen leitet man in ammoniakalische Zink- oder Cadmiumlösung und verfährt dann wie § 27 beschrieben.

Wiewohl sich alle Schwefelmetalle durch Erhitzen mit Königswasser in schwefelsaure Verbindungen überführen lassen, so ist doch diese Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure durchaus keine vollständige; weil hierbei oft eine kleine Menge des Schwefels als schweflige Säure entweicht, ausserdem aber bei den meisten Schwefelmetallen sich Schwefel ausscheidet, welcher sich nicht höher oxydirt. Aus diesem Grunde ist es

zweckmässiger, die fein geriebenen oder gebeutelten Schwefelmetalle mit einem Gemenge von 4 Theilen salpetersaurem Kali und 3 Theilen calcinirtem kohlensauren Natron in einem Porzellantiegel zu schmelzen, wodurch es gelingt, sämmtlichen Schwefel der Verbindung in schwefelsaures Alkali überzuführen*). Löst man die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser auf, so kann man nach dem Abfiltriren der ungelöst gebliebenen Metalloxyde im Filtrat die Schwefelsäure nach einer der früher angegebenen Methoden bestimmen und daraus die Menge des darin enthaltenen Schwefels berechnen. Statt mit Salpeter kann auch mit chlorsaurem Kali, kohlensaurem Natron und Kochsalz, welche in dem Verhältniss 5:4:3 gemischt sind, aufgeschlossen werden.

Die Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure ist bereits in den §§ 28 und 30 beschrieben worden. Da es aber häufig vorkommt, dass Schwefelalkalien mit schwefelsauren und unterschwefligsauren Salzen gemengt, zu bestimmen sind (wie dies namentlich bei Schiesspulver-Rückständen, Sodarohlauge und Schwefellebern der Fall ist), so führe ich hier die für diesen Zweck von Werther aufgefundene Methode an.

Die zu untersuchende Verbindung wird in Wasser gelöst, und in einer gut verkorkten Flasche mit frisch gefälltem kohlensauren Cadmiumoxyd geschüttelt. Es verbindet sich dadurch sämmtlicher Schwefel, welcher als Schwefelalkalimetall in Lösung war, mit dem Cadmiumsalz zu unlöslichem gelben Schwefelcadmium. Sobald die vollständige Zersetzung erfolgt ist, wird filtrirt, und der Niederschlag auf dem Filter mit starker Salpetersäure oder durch Salzsäure, in welche man von Zeit zu Zeit Stückchen von krystallisirtem chlorsauren Kali wirft, unter gelindem Erwärmen gelöst. Ist die Flüssigkeit klar geworden, so bestimmt man in derselben die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure nach der in § 12 beschriebenen Methode, und berechnet daraus die Quantität des Schwefels. Statt dessen kann man auch das Schwefelcadmium direct nach § 27 bestimmen.

Die vom Cadmiumniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird in zwei gleiche Theile getheilt, und der eine, nachdem er erwärmt, mit Silberlösung versetzt. Es zersetzt sich dadurch das unterschwefligsaure Alkali wesentlich nach folgender Gleichung:

$$NaOS^2O^2 + AgO = AgS + NaOSO_3.$$

Den gebildeten Niederschlag, welcher möglicher Weise auch

*) Verbindungen, welche beim Erhitzen Schwefel verlieren, wie Eisenkies, kann man mit einer Mischung von 4 Theilen kohlensaurem Natron, 8 Theilen salpetersaurem Kali und 24 Theilen ausgeglühtem, reinen Chlornatrium schmelzen. Oder man nimmt 6 Theile $KOClO^3$, 4 Theile $NaOCO^2$ und 2 Theile NaCl.

kohlensaures Silberoxyd enthalten kann, digerirt man nach dem Abfiltriren mit Ammoniak, und filtrirt das dabei ungelöst gebliebene Schwefelsilber ab, löst dieses in Salpetersäure auf, und bestimmt in der Lösung den Silbergehalt nach § 42. Aus der Menge des Silbers erfährt man die der unterschwefligen Säure nach obiger Gleichung. Man hat deshalb nur nöthig, die gefundene Quantität Silber mit 0,592 zu multipliciren, um die entsprechende von S^2O^2 zu finden.

In dem anderen Theile der vom Cadmiumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Schwefelsäure nach dem Ansäuern, längeren Kochen der Flüssigkeit mit Salzsäure und Abfiltriren des dadurch körnig gefällten Schwefels, im Filtrat durch Baryt nach § 12 bestimmen*).

S^2O^2 und SO^2 können auch iodometrisch bestimmt werden, wenn man sowohl die vorhandene, als die sich aus SO^2 und I bildende Schwefelsäure ermittelt.

§ 64.

Bestimmung der Säuren der 3. Gruppe.

(Salpetersäure und die Säuren des Chlors, Broms und Iods.)

Zur Bestimmung der Säuren dieser Gruppe auf indirectem Wege ist es zweckmässig, dieselben an Alkalien zu binden (was leicht durch Uebersättigung mit kohlensaurem Natron geschehen kann) und die Titrirung selbst mit verschiedenen Portionen vorzunehmen. Die Salpetersäure kann nach § 9 ihrer Quantität nach ermittelt werden; die Säuren des Chlors, Broms und Iods lassen sich, wenn nicht mehrere derselben zugleich vorhanden sind, nach § 38 bestimmen. Sind aber gleichzeitig die Säuren des Chlors mit denen des Broms und Iods in Lösung, so verfährt man folgendermaassen:

Man verdampft die Lösung mit kohlensaurem Natron zur Trockne und glüht den Rückstand ganz gelinde. Es werden dadurch die Säuren des Chlors, Iods und Broms in Chlor-, Iod- oder Brommetalle umgewandelt, welche man nach § 41 auf ihren Gehalt prüfen kann. Waren gleichzeitig in der die Säuren des Chlors, Iods und Broms enthaltenen Flüssigkeit noch Chlor-, Iod- oder Brommetalle enthalten, so kann man letztere, ehe man mit kohlensaurem Natron zur Trockne abdampft, durch Digeriren

*) Die Kohlensäure, welche in der Regel in solchen Verbindungen enthalten ist, kann nach Zusatz von chromsaurem Kali nach § 11 quantitativ ermittelt werden.

mit frisch gefälltem dreibasisch-phosphorsauren Silberoxyd entfernen, und in dem abfiltrirten Niederschlage, in welchem man durch Zink und verdünnte Schwefelsäure die gefällten Halogene in Lösung bringt, dieselben bestimmen.

Nachdem man die Menge des in den Säuren enthaltenen Chlors, Iods und Broms festgestellt hat, kann man in einer zweiten Portion die Quantität des damit verbundenen Sauerstoffs durch Titrirung mit unterschwefligsaurem Natron nach § 38 ermitteln. ClO, IO und BrO können direct mit arsenigsaurem Natron in alkalischer Lösung bestimmt werden, wie dies im 3. Theil bei der Analyse der Bleichsalze genauer auseinander gesetzt ist.

Hiermit beendige ich den Theil von den Trennungsmethoden. Man ersieht, dass während die Gewichtsanalyse bei allen Trennungsverfahren das Ziel verfolgt, den zu bestimmenden Körper in eine chemisch rein darstellbare und beständige, daher genau wägbare Form zu bringen, bei maassanalytischer Untersuchung nur in wenig Fällen eine Einzeltrennung erforderlich wird, dagegen solche Scheidungen am vortheilhaftesten sind, welche am schnellsten zu einer directen Titrirung des geschiedenen Körpers führen.

In Folge dessen ist, wie ich gezeigt habe, das Trennungsverfahren für maassanalytische Bestimmungen häufig ein ganz anderes, in der Regel aber viel kürzeres, als das entsprechende für die Gewichtsmethoden.

Es kann nicht geläugnet werden, dass bei der stets fortschreitenden Vervollkommnung der Titrirmethoden, welche schon jetzt fast für alle gewichtsanalytisch bestimmbaren Substanzen anwendbar sind, die Mittel und Wege gefunden werden müssen, um diesen Zweig der analytischen Chemie, welcher die Gewichtsanalyse immer mehr verdrängt, auch unter allen den Verhältnissen, für welche letztere angewandt worden, zur Geltung zu bringen.

Dessenungeachtet hat man, wie früher die Maassanalyse selbst, so jetzt, wo sie zur Anerkennung gelangt, die Bearbeitung der für sie besonders geeigneten Trennungsmethoden sehr stiefmütterlich behandelt. Die Gewichtsanalyse dagegen wird immerwährend mit oft sehr complicirten, meist aber überflüssigen Trennungsmethoden bereichert. Wenn man aber erwägt, dass die Zahl der bekannten Trennungsmethoden eine ungeheure ist, dass aber für die nicht zu seltenen Körper eine Reihe bewährter und einfacher Scheidungsverfahren zu Gebote stehen, so glaube ich wohl nicht zu viel zu wagen, wenn ich solche Bereicherungen eben so

wie die unklare moderne Formelchreiberei als etwas Nutzloses für die reellen Fortschritte der Chemie bezeichne. —

Die Auffindung maassanalytisch geeigneter Trennungsmethoden muss mit den Titrirmethoden selbst Hand in Hand gehen; und sowie die letzteren häufig nur Combinationen ein und desselben Princips sind, so muss auch bei der Wahl der dazu geeigneten Scheidungen nicht die Neuheit, sondern die richtige Verbindung bewährter Methoden zu einem System, welches für die titrimetrischen Bestimmungen geeignet ist, allein maassgebend sein.

Diesen Standpunkt habe ich bei den oft für die Maassanalyse sehr schwierigen Scheidungsverhältnissen beizubehalten gestrebt und nur solche Methoden empfohlen, welche Combinationen längst erprobter Verfahren sind und bei denen alle von mir dabei angebrachten Modificationen sich nach sorgfältiger Prüfung als zuverlässig herausgestellt haben.

Dritter Theil.

Anleitung

zur

quantitativ-analytischen Untersuchung technisch wichtiger Stoffe.

Einleitung.

Bei den quantitativen Bestimmungen zusammengesetzter Stoffe kommt es nicht immer darauf an, die Gewichtsmengen jedes einzelnen Körpers der Verbindung festzustellen, sondern es genügt in vielen Fällen, namentlich bei Untersuchungen technisch wichtiger Producte, die Substanz nur auf den Gehalt des einen oder anderen Körpers zu prüfen.

So bestimmt man, wie schon früher gezeigt wurde, bei der Braunstein- und Chlorkalkprüfung in der Regel nur die Quantität des darin enthaltenen, oxydirend wirkenden Sauerstoffes, und zwar desshalb, weil sich der Handelswerth dieser Stoffe nach ihrem Oxydationsvermögen richtet. Ebenso würde man bei der Analyse des chromsauren Kalis nur die Menge der Chromsäure zu ermitteln haben, weil diese gerade für den Preis dieses Salzes maassgebend ist. Und so kann man im Allgemeinen sagen, dass die quantitative Untersuchung technischer Producte sich in der Regel nur auf die analytische Bestimmung einiger weniger Körper der zu prüfenden Substanz beschränken wird, wogegen wissenschaftliche Arbeiten zumeist eine vollständige Analyse erfordern.

Im Vorigen haben wir die Methoden kennen gelernt, nach welchen ausführliche Analysen angestellt werden können; in diesem Theile dagegen sollen Anleitungen gegeben werden, nach welchen sich quantitative Untersuchungen in speciellen Fällen in kurzer und einfacher Weise vornehmen lassen.

§ 65.

Pottasche.

Die Pottasche des Handels enthält in der Regel ausser kohlensaurem Kali noch Kieselsäure und Schwefelsäure, sowie Chlor- und Schwefelalkalien. Von den Basen, welche diesen Körper verunreinigen, kommen lediglich alkalische Erden (Kalk, Magnesia), Eisenoxyd und Manganoxydul darin vor.

Für die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an kohlensaurem Kali löst man dieselbe in heissem Wasser, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Menge des kohlensauren Kalis durch Titriren mit Normal-Salzsäure nach § 6. Den Gehalt an Schwefelsäure kann man in der klaren Auflösung nach § 12, die des Chlors in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung nach § 42 ermitteln.

Wie schon erwähnt, enthält die Pottasche häufig etwas Schwefelalkali. Will man die Menge des letzteren feststellen, so versetzt man die filtrirte Pottaschelösung mit Salmiak im Ueberschuss, fällt durch ammoniakalische Zinkvitriollösung den Schwefel aus und bestimmt ihn im Niederschlage nach § 27. Die Bestimmung der Kieselsäure kann gewichtsanalytisch nach § 49 geschehen. Die Prüfung auf die Quantität der die Pottasche verunreinigenden Basen kann nach den früher beschriebenen Methoden vorgenommen werden, jedoch wird es bei der Analyse dieses Körpers in der Regel nur darauf ankommen, die Alkalität der abfiltrirten Lösung zu ermitteln.

§ 66.

Soda.

Auch bei der Analyse der im Handel vorkommenden Soda bestimmt man in der Regel nur die Alkalität dieses Körpers nach der im vorigen § erwähnten Methode; unter Umständen jedoch ist es wünschenswerth, die Menge des in der Soda enthaltenen Aetznatrons festzustellen, wobei man folgendermaassen verfahren kann:

Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Soda wird in heissem destillirten Wasser in einem verdeckten oder verkorkten Gefäss gelöst, darauf eine Chlorbaryumlösung hinzugefügt und nach einigem Absitzen des Niederschlages, unter möglichster Ver-

meidung von Luftzutritt, abfiltrirt. Hatte man die Gesammtflüssigkeitsmenge nach der Fällung gemessen, so kann man in einem aliquoten Theile des Filtrats, durch Titriren mit Normalsalzsäure, die Menge des Aetznatrons bestimmen und daraus den Gesammtgehalt der abgewogenen Substanz an Aetznatron berechnen.

Die Soda enthält nicht selten Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefelsaures Natron. Zur Bestimmung des letzteren kann man die Soda in heissem, destillirten Wasser auflösen, darauf mit Salzsäure ansäuern und nach § 12 die Menge der Schwefelsäure ermitteln. Will man auch den Gehalt an Schwefel- und unterschwefligsaurem-Alkali feststellen, so misst man von einer Sodalösung von bekanntem Gehalt zwei gleiche Portionen ab. Die eine wird mit doppelt-kohlensaurem Natron und Stärkelösung versetzt und mit Iodlösung bis zur Blaufärbung titrirt.

Nachdem man die dazu verbrauchte Iodmenge notirt, versetzt man die zweite Portion mit Salmiak und ammoniakalischer Zinkvitriollösung, filtrirt den dadurch erzeugten Niederschlag von Schwefelzink und kohlensaurem Zinkoxyd ab, und titrirt das Filtrat ebenfalls mit Iodlösung; die hierzu verbrauchte Iodmenge entspricht der Quantität der unterschwefligen Säure, und zieht man dieselbe von der bei der ersten Titrirung verbrauchten Iodmenge ab, so ergibt der Rest diejenige Quantität Iod, welche zur Zersetzung des Schwefelalkalis erforderlich war (vgl. darüber auch § 63).

Hat man die Alkalität einer Soda, welche Schwefelnatrium etc. enthält, durch Sättigungsanalyse festgestellt, so ist von der gefundenen Menge Natron diejenige, welche durch Iodtitrirung sich als Schwefelnatrium ergibt, abzuziehen*).

Da das zur Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren angewandte schwefelsaure Natron häufig noch Chlornatrium enthält, so findet man diesen Körper nicht selten in der Soda, worin man ihn nach § 42 quantitativ ermitteln kann.

Um die namentlich in den Sodamutterlaugen häufig enthaltenen Mengen von Eisenoxyd zu bestimmen, kocht man erstere längere Zeit mit überschüssiger Salzsäure, filtrirt den dabei sich etwa ausscheidenden Schwefel ab, reducirt das im Filtrat enthaltene Eisenoxyd durch eisenfreies Zink zu Oxydul, und bestimmt die Menge des letzteren nach § 16.

---

*) Falls man die Menge des kohlensauren Natrons bestimmen will, so kann man den Kohlensäure-Gehalt im Filtrat nach § 11 feststellen.

§ 67.

Kochsalz.

Bei der Analyse des Kochsalzes kommt es lediglich darauf an. die Menge der Stoffe, welche ausser Chlornatrium darin enthalten sind, quantitativ festzustellen. Es sind dies hauptsächlich Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Spuren von Wasser. Die Bestimmung des Kalkes geschieht am einfachsten durch Fällen der klaren, nöthigenfalls mit Salzsäure versetzten Kochsalzlösung durch oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss; bei Gegenwart von Magnesia ist es hierbei räthlich, zuvor etwas Chlorammonium hinzuzufügen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, vom Filter in ein Becherglas gespült, dann in Salzsäure gelöst und nach § 18 bestimmt. Die im Filtrat enthaltene Magnesia kann zweckmässig nach § 47 quantitativ ermittelt werden.

Die häufig im Kochsalz enthaltene Schwefelsäure bestimmt man in einer zweiten Portion am besten durch titrirte Chlorbaryumlösung, nach der Restmethode (s. § 12).

Um endlich den Wassergehalt des Kochsalzes feszustellen, erwärmt man eine gewogene, fein zerriebene Quantität des Salzes in einem bedeckten, tarirten Platintiegel ganz langsam bis zur beginnenden Rothgluth. Der Gewichtsverlust nach dem Glühen ergibt den Wassergehalt.

§ 68.

Analyse der Seifen.

Da der Handelswerth der Seifen hauptsächlich von deren Gehalt an Alkali, Fett und Wasser abhängig ist, so muss bei ihrer Analyse auf diese Stoffe besondere Rücksicht genommen werden. In der Regel ist es am einfachsten, zuerst den Wassergehalt festzustellen. Zu diesem Zwecke wird die zu untersuchende feste Seife fein geschabt, oder wohl auch auf einem Reibeisen gerieben; hierauf eine grössere Menge derselben, etwa 10 oder 15 Grm., abgewogen, und diese Quantität in einem Trockenkasten bei einer Temperatur von 100—120° C. so lange getrocknet, bis drei (zu verschiedenen Zeiten) vorgenommene Wägungen gleiche Resultate geben. Die Gewichtsdifferenz bestimmt den Wassergehalt. In flüssigen Seifen kann auch der Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust der abgewogenen Menge und des darin quanti-

tativ ermittelten Fett- und Alkaligehalts berechnet werden. Für feste Seifen ist diese Meihode aber nicht geeignet.

Um die Quantität des in der Seife enthaltenen Alkalis zu finden, löst man dieselbe in viel warmem, destillirten Wasser in einer Abdampfschale auf, so dass die Flüssigkeit ganz dünn wird und nicht schäumt, fügt dann ein paar Tropfen Lakmustinctur hinzu und bestimmt durch Titriren mit Normalsalzsäure die Alkalität.

Will man in derselben Portion auch die Menge der Fettsäuren ermitteln, so ist es gerathener, das Ende der Titrirung nicht durch Rothfärbung der Lakmustinktur, sondern durch ein von Zeit zu Zeit eingetauchtes, blaues Lakmuspapier, welches sich zuletzt röthen muss, festzustellen.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes setzt man eine gewogene Quantität*) frisch geschmolzenes, reines Wachs hinzu, kocht darauf die etwas angesäuerte Flüssigkeit so lange, bis alle Fettsäure nebst dem Wachs ausgeschieden und die Lösung klar geworden ist; darauf lässt man erkalten, wobei sich alles Fett und Wachs als Rinde auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Man hebt diese vorsichtig ab, bringt sie in eine zweite Abdampfschale, übergiesst sie mit viel heissem, destillirten Wasser und erwärmt soweit, dass alles Fett wieder als Kügelchen auf der Flüssigkeit schwimmt. Nach dem Erkalten entfernt man wieder die Fettschicht von der Flüssigkeit wie vorher, und schmilzt sie unter ganz vorsichtigem Erwärmen in einer tarirten Porzellanschale. Sobald die Masse ruhig fliesst, lässt man erkalten, wägt sie, und erfährt auf diese Weise, nach Abzug der gewogenen Menge Wachs, direct den Fettgehalt der Seife.

Einige Seifen enthalten etwas freies, kohlensaures Natron und etwas Kalk. Um die Mengen dieser Körper zu bestimmen, löst man eine gewogene Quantität der Seife in absolutem Alkohol. Bleibt dabei ein Rückstand, so ist dieser kohlensaures Natron oder fettsaurer Kalk. Man filtrirt ab und löst denselben nach gehörigem Auswaschen mit absolutem Alkohol in einer gemessenen Menge Normalsalzsäure, bestimmt dann durch Titriren mit $^1/_2$-Normal-Ammon den Säureüberschuss und berechnet daraus die der gefundenen Säure entsprechende Menge Natron. Hierauf versetzt man die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss, erwärmt gelinde, filtrirt den oxalsauren Kalk ab und bestimmt seine Menge nach § 18. Noch genauer findet man die Menge des kohlensauren Natrons, wenn man die Seife in ausge-

*) Man kann dazu zweckmässig das doppelte Gewicht der zu untersuchenden Seife anwenden.

kochtem Wasser löst und mit Salzsäure durch Austreiben die Kohlensäure nach § 11 direct bestimmt.

Berechnet man aus der gefundenen Quantität Kalk die entsprechende von Aetznatron, indem man sie mit 1,107 multiplicirt, und zieht diese von der alkalimetrisch berechneten Natronmenge ab, so ergibt der Rest diejenige Natronmenge, welche in der Seife als kohlensaures Natron vorhanden war.

Die Kaliseifen (Schmierseifen) können in ganz gleicher Weise wie die Natronseifen auf ihren Alkali- und Fettgehalt geprüft werden.

§ 69.

Salpeter.

Bei der Analyse des käuflichen Salpeters bestimmt man vorzugsweise die Menge der darin enthaltenen Salpetersäure und die Verunreinigungen, welche lediglich in Chlor, Schwefelsäure und Kalk bestehen.

Den Salpetersäuregehalt kann man nach § 35 ermitteln. Die Chlorbestimmung lässt sich am einfachsten nach dem im § 42 beschriebenen Verfahren, die der Schwefelsäure in einer zweiten, mit etwas Salpetersäure angesäuerten Portion nach § 12 ausführen.

Die Quantität des zuweilen im Salpeter enthaltenen Kalkes findet man dadurch, dass man denselben mit Salpetersäure ansäuert, wodurch aller Kalk in Lösung kommt, dann Ammoniak und oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt und in dem ausgewaschenen Niederschlage den Kalk nach § 18 bestimmt.

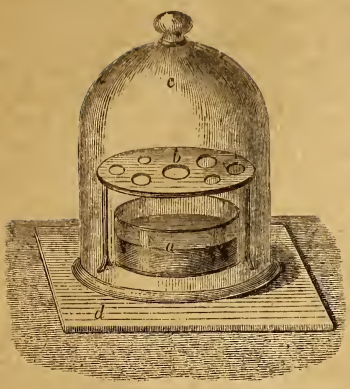
Enthält ein Salpeter Kali und Natron zugleich, und sollen die Mengen beider bestimmt werden, so löst man denselben in heissem Wasser auf, fällt den etwa in Lösung befindlichen Kalk durch Kochen mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab und bestimmt im Filtrat das Kali als Weinstein nach § 10. Der Kalisalpeter wird ebenso wie der Natron-(Chili)-Salpeter analysirt.

§ 70.

Analyse des Schiesspulvers.

Wie bekannt, besteht das Schiesspulver aus einem Gemenge von Schwefel, Salpeter und Kohle. Bei der Untersuchung des-

Fig. 12.



selben handelt es sich daher in der Regel nur darum, die Mengen dieser 3 Hauptbestandtheile und die Feuchtigkeit des Pulvers zu bestimmen. Zur Ermittelung der letzteren wägt man 2 bis 3 Grm. des Pulvers, ohne es zu zerreiben, ab, und trocknet dasselbe auf einem Uhrglase im Exsiccator.

Letzterer (Fig. 12) besteht aus einem Glasgefässe *a*, welches mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist; einem Stativ *b*, von Eisenblech, welches, auf drei Füssen ruhend, zur Aufnahme der in dem Uhrglase oder Platintiegel enthaltenen, zu trocknenden Substanz, mit runden Löchern von verschiedener Weite versehen ist; der Glocke *c*, welche zur Ueberdeckung dient, und an dem abgeschliffenen Rande, welchen man mit Talg bestreicht, luftdicht mit der Glasplatte *d* schliesst.

Sobald drei zu verschiedenen Zeiten vorgenommene Wägungen der im Exsiccator entwässerten Substanz übereinstimmende Resultate geben, kann man aus ihrem beim Trocknen erlittenen Gewichtsverlust die Menge der Feuchtigkeit bestimmen.

Zur quantitativen Ermittelung des Salpeters ist es erforderlich, denselben von der damit gemengten Kohle und dem Schwefel zu trennen. Man bringt zu diesem Zweck eine abgewogene Menge des Schiesspulvers in ein mit Wasser gut befeuchtetes gewogenes Filter, wäscht den Salpeter durch mehrmaliges Aufgiessen von heissem, destillirten Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf einem Platinblech verdampft keinen Rückstand gibt. Darauf dampft man das Filtrat etwas ein, und bestimmt dessen Salpetersäuregehalt nach § 35. Die Menge der Unreinigkeiten des Salpeters für diesen Zweck speciell zu ermitteln, ist nicht erforderlich; hingegen kann man aus der gefundenen Quantität Salpetersäure die des salpetersauren Kalis berechnen, und danach die quantitative Zusammensetzung des Pulvers feststellen.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes mischt man eine gewogene gleiche Portion des Pulvers mit einer gleichen Menge kohlensauren Natrons, einem Theil Salpeter und 6 bis 8 Theilen Chlorkalium. Die angeführten Substanzen müssen ganz schwefelsäurefrei sein. Darauf erhitzt man die Mischung vorsichtig in einem Platintiegel, bis die Masse ruhig fliesst und weiss geworden ist. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze im Wasser auf,

säuert mit Salzsäure an und bestimmt mit Chlorbaryum die durch die Oxydation des Schwefels gebildete Menge von Schwefelsäure nach § 12.

Zur Bestimmung der Kohle trocknet man das nach dem Auswaschen der ersten Probe auf dem Filter zurückgebliebene Gemenge von Schwefel und Kohle so lange bei 100° C., bis sein Gewicht constant wird, wägt dann den Rückstand, und berechnet das Gewicht der in demselben enthaltenen Kohle durch Abzug des salpetersauren Kalis, des Schwefels und der Feuchtigkeit von dem Gesammtgewicht des angewandten Schiesspulvers. Oder man löst den Schwefel in CS^2 und trocknet und wägt die Kohle.

§ 71.

Schwefellebern.

Die Schwefellebern sind ein Gemisch verschiedener Polysulfurete der fixen Alkalien, nebst Beimengungen von verschiedenen Alkalisalzen der Schwefelsäuren und der Kohlensäure.

Bei den Untersuchungen von Polysulfureten der Alkalien begnügt man sich in der Regel damit, ihren Gehalt an Schwefel, unterschwefliger Säure, Schwefelsäure und Kohlensäure, so wie unter Umständen auch den der Alkalien zu bestimmen. Man kann hierzu folgenden Weg einschlagen.

Die gewogene Substanz wird in dem 50—70fachen Gewicht heissen Wassers gelöst; ein etwa bleibender Rückstand (freier Schwefel) wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet und mit seinem zwölffachen Gewicht einer Mischung von 4 Theilen $KOClO^5$, 6 Theilen $NaOCO^2$ und 2 Theilen NaCl langsam geschmolzen.

In der aufgelösten Schmelze bestimmt man die Menge der erhaltenen Schwefelsäure nach § 12 und berechnet daraus die des Schwefels. Die klare Lösung schüttelt man in verkorkter Flasche einige Minuten mit kohlensaurem Cadmiumoxyd, filtrirt und bestimmt in dem abfiltrirten Schwefelcadmium den Schwefelgehalt durch Glühen mit der vorigen Oxydationsmischung als Schwefelsäure. Die so gefundene Schwefelmenge war als Polysulfuret vorhanden; während die vorige als überschüssiger freier Schwefel anzusehen ist.

Die vom Cadmiumniederschlage abfiltrirte Lösung kann nur noch unterschweflige und Schwefelsäure enthalten. Schweflige Säure kann nicht gut zugegen sein, weil diese wegen der grossen Masse von Polysulfuret in unterschweflige Säure übergehen muss; wogegen Schwefelsäure schon bei der Darstellung der Schwefel-

leber entsteht, wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wird und zwar nach der Gleichung:

$$4KOCO^2 + 16S = 3KS^5 + KOSO^3 + 4CO^2$$

Man theile daher die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile. Den einen versetzt man mit viel doppelt-kohlensaurem Natron und bestimmt durch Titrirung mit Iodprobelösung seinen Gehalt an unterschwefliger Säure. Den anderen übersättigt man mit Salzsäure, kocht so lange, bis aller ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat; filtrirt und bestimmt im Filtrat die Menge der Schwefelsäure nach § 12.

Auf diese Weise wurde ermittelt, wie viel Schwefel in der gewogenen Substanz als freier, als gebundener (in Form von Polysulfuret), als unterschwefligsaures und als schwefelsaures Salz vorhanden war.

Wird eine gleiche Menge Substanz mit der vorher beschriebenen Oxydationsmischung geschmolzen, so geht aller Schwefel in Schwefelsäure über und muss in dieser Form, wenn die vorige Untersuchung richtig war, der dabei gefundenen Gesammtschwefelmenge entsprechen. Kleine Abweichungen kann man damit erklären, dass bei der beschriebenen Untersuchung einige seltneren Schwefelsäuren, wie S^5O^5 und S^4O^5, nicht ermittelt wurden.

Will man sich darüber eine Vorstellung verschaffen, welche Schwefelungsstufe das Polysulfuret besitzt, so ist dies eigentlich nur dann möglich, wenn nicht verschiedene Polysulfurete (also z. B. KS^3, KS^4 und KS^5) zugleich in der Substanz enthalten waren. Im letzteren Falle lässt sich wohl aus der als Polysulfuret gefundenen Schwefel- und der darin enthaltenen und ebenfalls, wenn auch indirect gefundenen Alkalimenge ein ungefährer Schluss auf die Quantitäten der einzelnen Polysulfurete ziehen; nicht aber eine analytisch richtige Angabe machen. Indess wird man diese Frage wohl überhaupt nur so stellen: „Ist das Polysulfuret entweder nur nach einer der Formeln KS^2, KS^3, KS^4, oder (was am häufigsten) KS^5 zusammengesetzt; oder: „welche Duchschnitts-Schwefelungsstufe ist in der Substanz zu denken und wie viel Alkali ist überhaupt als Schwefelverbindung vorhanden?“

Diese Frage ist nicht schwierig zu entscheiden, wenn man ermittelt, wie viel Alkali die Substanz im Ganzen und wie viel sie als Summe von schwefelsaurem, kohlensaurem und unterschwefligsaurem Salz enthält. Zieht man dann die an Sauerstoffsäuren gebundene Alkalimenge von der Gesammtmasse ab, so gibt der Rest die Alkalimenge, welche als Schwefelverbindung in der Substanz vorhanden ist.

Wenn nun andrerseits auch die als Polysulfuret ermittelte Quantität Schwefel bekannt ist, so ist damit die Schwefelungs-

stufe selbst, oder die Zusammensetzung eines Durchschnittssulfurets gefunden.

Durch die vorher beschriebene Untersuchungsmethode sind die meisten Daten zur Erledigung dieser Frage schon gegeben.

Wie viel Alkali als schwefelsaures und unterschwefligsaures Salz zugegen war, ergab die directe Bestimmung beider Säuren. Es bleibt also nur übrig, den Gesammt-Alkaligehalt und die als kohlensaures Salz vorhandene Menge zu finden.

Die Gesammtmenge von Alkali in der Schwefelleber wird am einfachsten durch Schmelzen derselben im offenen Tiegel unter zeitweisem Zusatz von einigen Körnchen salpetersauren Ammoniaks oder auch durch Erhitzen mit schwefelsaurem Ammon, bis alles Alkali in schwefelsaures Salz übergeführt worden und aller Schwefel verjagt ist, bestimmt.

Aus dem Gewicht des dadurch entstandenen wasserfreien schwefelsauren Salzes ergibt sich dann die Menge von Kali oder Natron*).

Zur Bestimmung der Kohlensäure hat man nur nöthig, die Lösung der Substanz mit doppelt-chromsaurem Kali zu versetzen und dann durch Schwefelsäure oder Salpetersäure (nicht Salzsäure) alle Kohlensäure auszutreiben und nach § 11 zu ermitteln.

Aus diesen Angaben lässt sich dann, wie beschrieben, sowohl die Menge des Alkalis, welche als Polysulfuret zugegen war, als auch die Schwefelungsstufe desselben berechnen. Statt dessen kann aber auch die fein zerriebene Substanz mit starkem Alkohol digerirt werden, wodurch nur die Schwefelverbindungen, nicht aber die Sauerstoffsalze sich lösen. Im zur Trockne verdampften Filtrat können dann die Alkalien wie, vorher gezeigt, als Sulfate bestimmt werden. Diese Methode ist kurz und für die meisten Fälle auch genau genug.

§ 72.

Untersuchung der Bleichsalze, Chlornatron, Chlorkalk, Chlormagnesia.

Bei der Untersuchung der Bleichsalze können zwei Fragen gestellt werden, welche für den Handelswerth dieser Materialien entscheidend sind. Es kann erstens wünschenswerth sein, zu

*) In den Schwefellebern ist fast immer nur eine Base, in der Regel Kali, vorhanden; sind Natron und Kali gleichzeitig zugegen, so bestimmt man die Mengen beider in den Sulfaten und setzt dann für das Natron das Aequivalent Kali wie in § 50 beschrieben wurde.

wissen, wie viel Chlor bei Uebersättigung der Bleichsalzlösung mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, und zweitens: welche factische Bleichkraft d. h. welche Quantität von Chlor in Form von ClO die Substanz besitzt.

Enthält das Bleichsalz keine andere Säure des Chlors, als die unterchlorige Säure, so fallen beide Fragen zusammen; da ein Aequivalent ClO gerade so bleichend oder oxydirend wirkt, als zwei Aequivalente Cl, welche bei der Einwirkung von HCl auf ClO entstehen. Anders verhält es sich aber, wenn die Substanz Chlorsäure enthält; weil diese bekanntlich nicht bleichend wirkt, wenn sie nicht durch Salzsäure in Wasser und freies Chlor zersetzt wurde. Diese Zersetzung wird aber nur selten bei der Benutzung von Bleichsalzen vorgenommen.

Nach diesen Anforderungen, welche man der Beurtheilung der Bleichsalze zu Grunde legt, wird sich daher auch deren Analyse zu richten haben.

Soll nun die Quantität des disponiblen Chlors ermittelt werden, so hat man nur nöthig, die zu untersuchende Bleichsalzlösung mit viel Iodkalium zu versetzen, mit Salzsäure stark anzusäuern und schliesslich das dadurch in Freiheit gesetzte Iod nach Uebersättigung mit doppelt-kohlensaurem Natron durch unterschwefligsaures Natron zu ermitteln, wo dann je ein Aequivalent Iod einem Aequivalent disponiblen Chlors entspricht. Diese Methode ist auch die am häufigsten angewandte, weil sehr oft die Bleichsalze, namentlich der Chlorkalk, keine oder nur sehr geringe Mergen Chlorsäure enthalten und somit durch die Bestimmung des disponiblen Chlors auch die factische Bleichkraft, oder richtiger der Gehalt an ClO gefunden wird.

Um in dieser Weise einen Chlorkalk oder die jetzt auch in grösseren Massen, namentlich in England dargestellte Chlormagnesia zu prüfen, reibt man die Substanz in der Reibschale möglichst fein, bringt eine gewogene, nicht zu kleine Menge (etwa 10 Grm.) davon in einen halben Literkolben oder in einen Mischcylinder, giesst Wasser ein und schüttelt längere Zeit gut um, füllt dann den Kolben unter Umschütteln bis zur Marke und pipettirt von der trüben Flüssigkeit 50 oder 100 CC. ab, welche man in der angegebenen Weise untersucht.

Bei Gegenwart von Chlorsäure würde dieses Verfahren falsche Resultate geben, wenn es sich nur darum handelte, den Gehalt von ClO zu bestimmen. Unter solchen Verhältnissen gebe ich der Mohr'schen Methode, nach welcher die Bestimmung mit arsenigsaurem Natron in alkalischer Lösung vorgenommen wird, entschieden den Vorzug.

Zu diesem Zwecke übersättigt man die Bleichsalzlösung mit doppelt-kohlensaurem Natron und lässt dann aus einer Bürette

so viel $^1/_{10}$-normal-arsenigsaures Natron, welches durch Auflösung von AsO^3 in doppelt-kohlensaurem Natron dargestellt und nach einer Probe-Iodlösung titrirt ist, zufliessen, bis ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, auf ein Blatt Papier, welches mit Stärke und Iodkaliumlösung getränkt ist, gesetzt, keinen blauen Fleck erzeugt.

Dadurch wird nur ClO, nicht aber ClO^5 ermittelt, und so die directe Bleichkraft gefunden; weil AsO^3 nur ClO, nicht aber ClO^5 in alkalischer Lösung reducirt.

§ 73.

Gips.

Der Gips wird in der Regel nur auf seinen Wasser- und Schwefelsäuregehalt geprüft. Zur Bestimmung des ersteren erwärmt man eine gewogene Menge des Körpers bis zur beginnenden Rothgluth, und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Wassergehalt.

Will man in derselben Probe auch die Quantität der darin enthaltenen Schwefelsäure feststellen, so kocht man dieselbe einige Minuten mit gemessener normal-kohlensaurer Kalilösung. Nach dem Abkühlen verdünnt man das Ganze auf 200 CC., filtrirt, und bestimmt in einem aliquoten Theile des Filtrats den Schwefelsäuregehalt nach der allgemeinen, in § 14 beschriebenen Methode.

Da der natürliche Gips in der Regel noch kohlensauren oder kieselsauren Kalk enthält, so kann es unter Umständen wünschenswerth sein, eine Kalkbestimmung des Gipses vorzunehmen. Man hat dann nur nöthig, den durch Kochen mit kohlensaurem Kali erhaltenen Niederschlag in Essigsäure zu lösen, aus dieser Lösung den Kalk durch Oxalsäure zu fällen, und nach § 18 quantitativ zu bestimmen; oder direct den ausgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem und kieselsaurem Kalk mit gemessener Normal-Salzsäure lösen und alkalimetrisch nach § 6 zu ermitteln.

§ 74.

Kesselstein.

Die zur Beseitigung des Kesselsteines zu wählenden Mittel sind wesentlich von der chemischen Zusammensetzung desselben abhängig.

Je nachdem das zum Speisen der Dampfkessel angewendete Wasser Gips oder doppelt-kohlensauren Kalk gelöst enthält, wird die Analyse des daraus sich absetzenden Kesselsteins auf die Bestimmung der angeführten beiden Stoffe wesentlich gerichtet sein.

Enthält der Kesselstein vorzugsweise Gips, so kocht man das fein geriebene Pulver desselben einige Minuten mit gemessenem kohlensauren Kali, bestimmt dann das Volumen der Gesammtflüssigkeit, filtrirt und stellt in einem aliquoten Theile des Filtrats die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure nach § 14 fest.

Um den Kalkgehalt des Kesselsteins im Allgemeinen zu ermitteln, löst man den beim Kochen mit kohlensaurem Kali erhaltenen Rückstand in Essigsäure auf, und verfährt dann wie bei der Kalkbestimmung des Gipses (vergl. § 73). Will man speciell die Menge des im Kesselstein enthaltenen kohlensauren Kalks finden, so wäscht man die fein geriebene, gewogene Substanz durch Decanthiren mit heissem, destillirten Wasser, welches $^1/_6$ seines Gewichts Kochsalz enthält, so lange aus, bis das Waschwasser mit Chlorbaryumlösung keine Trübung zeigt. Der Rückstand enthält dann keinen Gips und kann auf seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk alkalimetrisch geprüft werden. Besser ist es jedoch, namentlich wenn der Kesselstein viel Gips und wenig kohlensauren Kalk enthält, eine Kohlensäurebestimmung vorzunehmen und aus der gefundenen Menge derselben die des kohlensauren Kalks zu berechnen.

Ausser den vorgenannten Substanzen enthält der Kesselstein in der Regel noch Kochsalz, schwefelsaure Magnesia, Eisenoxyd und Bittererde. Es kann unter Umständen wünschenswerth sein, die Menge der Magnesia zu bestimmen. Für diesen Zweck löst man den Kesselstein in Salzsäure, neutralisirt mit Ammoniak und fügt oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss hinzu. Es wird dadurch aller Kalk gefällt; das Filtrat, welches die Magnesia enthält, versetzt man mit phosphorsaurem Natron und viel Ammoniak, fällt dadurch die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aus, und bestimmt diese nach zwölfstündigem Absitzen des Niederschlags nach § 47.

§ 75.

Knochenmehl.

Das Knochenmehl ist seiner chemischen Zusammensetzung nach von der Art seiner Darstellung abhängig. So ist das Pul-

ver, welches durch Zerstampfen frischer Knochen erhalten wird, weit reicher an Fetten und leimgebender Substanz, als das von verwitterten Knochen dargestellte, und das gedämpfte Knochenmehl (durch Zerstampfen von Knochen, welche mit überhitztem Wasserdampf behandelt wurden, gewonnen) besitzt fast gar keine Fette und bei weitem weniger leimgebende Substanz, als die vorigen Sorten.

Bei der Analyse des Knochenmehls bestimmt man zuerst seinen Wassergehalt, indem man eine gewogene Probe desselben so lange bei 100° oder 120° C. trocknet, bis ihr Gewicht constant bleibt, und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Wassergehalt. Ist dies geschehen, so glüht man die Substanz unter zeitweisem Zusatz von Stückchen von salpetersaurem Ammoniak*). Sobald die Masse vollständig weiss geworden ist, lässt man erkalten und wägt den Glührückstand. Man erhält so das Gewicht der fixen Bestandtheile, und kann daraus im Allgemeinen die Menge des in dem Knochenmehl enthaltenen Fettes und der leimgebenden Substanz zusammen berechnen.

Der Glührückstand besteht vorzugsweise aus Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure und Sand. Zur quantitativen Ermittelung dieser Körper digerirt man den Rückstand in gelinder Wärme mit verdünnter Salzsäure, filtrirt den ungelöst gebliebenen Sand ab, und bestimmt im Filtrat Magnesia, Kalk, Eisen und Phosphorsäure in verschiedenen Portionen auf folgende Weise. In einer Portion reducirt man vermittelst eisenfreien Zinks das Eisenoxydsalz, resp. Eisenchlorid zu Eisenchlorür, bestimmt darauf durch Chamäleontitrirung nach § 16 die Menge des Eisens, und berechnet hieraus die in der angewandten Menge Knochenmehl enthaltene Quantität Eisenoxyd.

Eine zweite Portion stumpft man mit Ammoniak ab, fügt essigsaures Natron im Ueberschuss hinzu, und fällt durch Kochen alles Eisenoxyd, welches möglicher Weise alle Phosphorsäure enthalten kann, heraus. Nachdem man den Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen, wird er in Salzsäure gelöst, und aus dieser Lösung das Eisen als Oxyduloxyd durch Kochen mit $NaOSO^2$ und Uebersättigen mit Kali gefällt. Die dadurch in Lösung gebrachte Phosphorsäure wird abfiltrirt und zum vorigen Filtrate hinzugefügt. Man übersättigt darauf die so erhaltene Lösung

*) Das dabei zu verwendende Salz wird durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen von krystallisirtem salpetersauren Ammoniak und Zerstossen der Schmelze dargestellt. Man hebt diese Substanz in einer gut verschlossenen Flasche auf. Das Salz muss sich auf Platin ohne Rückstand verflüchtigen lassen und darf keine andere Säure als Salpetersäure enthalten.

mit Essigsäure und bestimmt durch Titriren mit Uranlösung die Phosphorsäure nach § 45.

Zur quantitativen Ermittelung des Kalks hat man nur nöthig, die von der mit Uranlösung titrirten, essigsauren Flüssigkeit abfiltrirte Lösung mit Oxalsäure zu versetzen und den Niederschlag von oxalsaurem Kalk nach § 18 zu bestimmen. Versetzt man darauf die von dem Kalkniederschlage abfiltrirte Lösung mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron, so kann man in dem gebildeten Magnesianiederschlage die Bittererde nach zwölfstündigem Absitzen nach § 47 bestimmen.

Da das Knochenmehl stets nicht unbedeutende Mengen von Kohlensäure als kohlensauren Kalk enthält, so ist es wichtig, die Menge der letzteren ebenfalls zu ermitteln, wobei man am besten nach § 11 verfahren kann.

Der Stickstoffgehalt des Knochenmehles kann durch Glühen desselben mit Natronkalk in einer Verbrennungsröhre in Ammoniak verwandelt und nach § 9 bestimmt werden.

Zur Feststellung des Fettgehaltes bestimmt man in einer gewogenen Probe den Wassergehalt, extrahirt das Fett in der fein zerriebenen Masse durch Digeriren und gehöriges Auswaschen mit Aether, trocknet darauf den Rückstand bei 120° C. so lange auf einem gewogenen Filter, bis sein Gewicht constant bleibt, und berechnet aus der Gewichtsdifferenz die Quantität des Fettes.

Die leimgebende Substanz wird quantitativ aus der Differenz, welche man durch Abzug von Fett, Wasser und fixer Substanz vom Gesammtgewicht einer Probe erhält, ermittelt.

§ 76.

Knochenkohle.

(Spodium.)

Die Knochenkohle, welche zum Entfärben vieler Pflanzenstoffe, namentlich der Zukersäfte, angewendet wird, besteht ihrer Zusammensetzung nach vorzugsweise aus Kohle, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Sand und organischen Stoffen. Ausserdem enthält dieselbe häufig noch Spuren von Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien.

Für die in den Zuckerfabriken gebräuchliche Analyse dieses Körpers kommt es meist darauf an, die Menge des kohlensauren Kalks, resp. Aetzkalks zu ermitteln, um daraus die Quantität der zur Wiederbelebung der Knochenkohle erforderlichen Salzsäure festzustellen. Die Menge der Kohlensäure wird hierbei in

der Regel wegen der grossen Bequemlichkeit mit dem eigens für diesen Zweck von Scheibler construirten Apparat nachgewiesen. Es ist hier nicht der Raum dazu, näher auf die Beschreibung dieser Vorrichtung und der mannigfachen Cautelen bei Anwendung derselben einzugehen, wesshalb ich nur auf die darüber handelnde Schrift: „Anleitung zum Gebrauche des Apparats zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle, von Dr. Scheibler (Berlin 1862) verweisen will.

Zur genaueren Untersuchung der Knochenkohle kann man folgendermaassen verfahren. Nachdem die Menge der Feuchtigkeit durch Trocknen einer fein zerriebenen und gewogenen Probe bei 100° bestimmt worden ist, erwärmt man dieselbe gelinde mit verdünnter Salzsäure, filtrirt den ungelöst bleibenden Rückstand auf gewogenem Filter ab, wäscht ihn gehörig aus und trocknet ihn darauf so lange bei 100°, bis sein Gewicht constant bleibt. Auf diese Weise erfährt man die Quantität der in Salzsäure unlöslichen Substanz (Sand, Thon, Kohle, organische Materie). Glüht man darauf diesen Rückstand nebst Filter unter zeitweisem Zusatz eines Stückchens von salpetersaurem Ammoniak, und wägt nach erfolgter vollständiger Verbrennung die erkaltete Masse, so gibt die Gewichtsdifferenz die Quantität der Kohle aus der organischen Materie an.

Das Filtrat kann zur Bestimmung des darin enthaltenen Kalks, Eisenoxyds, der Phosphorsäure und Magnesia ganz ebenso, wie im vorigen § beschrieben wurde, behandelt werden. Die Kohlensäurebestimmung dient für den Zuckerfabrikanten dazu, um die Menge Salzsäure zu erfahren, welche zum Auswaschen der Knochenkohle erforderlich ist, ohne den darin enthaltenen phosphorsauren Kalk in erheblicher Menge zu lösen. Wegen der Anwesenheit des letzteren ist es begreiflich, weshalb hier eine alkalimetrische Kalkuntersuchung unstatthaft und eine directe Kohlensäurebestimmung unumgänglich ist. Die Ausführung derselben kann nach § 11 (auf kaltem Wege) ebensogut, als mit dem Scheibler'schen Apparat vorgenommen werden.

§ 77.

Analyse der Phosphorite, Koprolithe und des Superphosphats.

Die Phosphorite und Koprolithe sind natürliche phosphorsaure Salze; das Superphosphat dagegen ein Aufschliessungsproduct der Phosphorite.

Der Hauptbestandtheil dieser Körper ist natürlich die Phos-

phorsäure, und man kann sagen, dass auch die ganze Analyse nur auf eine Phosphorsäurebestimmung hinausläuft. Mit den Phosphoriten verfährt man dabei am sichersten auf folgende Weise.

Zunächst handelt es sich darum, den Phosphorit aufzuschliessen, d. h. alle darin enthaltene, zum grössten Theil an Kalk, zum Theil aber auch an Eisenoxyd gebundene Phosphorsäure in Lösung zu bringen. Dies gelingt am besten durch Uebergiessen des gewogenen und zerriebenen Phosphorits mit Salzsäure und Abdampfen in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit destillirtem Wasser auf, kocht und filtrirt. Das Ungelöste auf dem Filter wird dann mit salzsaurem heissem Wasser ausgewaschen und alle Filtrate vereinigt. Das etwas angesäuerte Filtrat übersättigt man zunächst mit essigsaurem Natron, wodurch ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, der unter Umständen alle Phosphorsäure enthalten kann, entsteht. Ist dieser Niederschlag weiss oder schwachröthlich, so enthält er entschieden alles Eisenoxyd, ausserdem kann er aber auch Thonerde enthalten.

Ist dagegen die darüber stehende Flüssigkeit noch deutlich roth (von essigsaurem Eisenoxyd) gefärbt, so ist in derselben noch Eisen enthalten.

Man erwärmt jedenfalls zum Sieden und filtrirt. Das Filtrat ist frei von Eisenoxyd und Thonerde, kann aber (und dies ist fast immer der Fall) noch Phosphorsäure an Kalk gebunden enthalten, welche man direct durch Titriren mit Uran nach § 45 bestimmt.

Den heiss ausgewaschenen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd löst man in Salzsäure, reducirt mit schwefligsaurem Natron und fällt durch Kali, dem man zur Beseitigung der Thonerde ein paar Tropfen Wasserglaslösung zusetzt. Nachdem man den Niederschlag heiss ausgewaschen, wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, dann mit essigsaurem Natron übersättigt und die darin enthaltene Phosphorsäure ebenfalls durch Uran titrirt.

Auf diese Weise erfährt man sowohl die Gesammtphosphorsäure, als auch diejenige Menge, welche speciell an Eisenoxyd gebunden war. Soll auch der Kalk bestimmt werden, so geschieht dies, wie leicht einzusehen, nach Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds, in dem Filtrat durch Fällung mit Oxalsäure.

Die Koprolithen können in ganz gleicher Weise auf ihren Phosphorsäuregehalt geprüft werden; da sie jedoch in Folge ihrer animalischen Abstammung noch viel organische Substanzen enthalten, so ist es zweckmässig, sie vor dem Aufschliessen erst im Platin- oder Porzellantiegel zu glühen. Die Aufschliessung kann ebenfalls mit starker Salzsäure geschehen, doch kann man derselben nach dem Abdampfen etwas Salpetersäure zusetzen, um

alles Eisen in Oxyd zu verwandeln. Im Allgemeinen ist jedoch der Eisengehalt der Koprolithen bei weitem geringer, als der der Phosphorite; denn es gibt Phosphorite, die fast nur aus Eisenoxyd und Phosphorsäure bestehen und fast gar keinen Kalk enthalten. Die letzteren werden allerdings wegen ihres überwiegenden Eisengehalts nicht zur Fabrikation des Superphosphats verwendet und verdanken ihre Entstehung auch ganz anderen Ursachen als die Phosphorite, weshalb auf sie dieser Name nicht recht passend ist.

Der Superphosphat ist, wie schon erwähnt, ein Aufschliessungsproduct der Phosphorite. Diese Aufschliessung geschieht fabriklich mittelst Schwefelsäure und hat den Zweck, die im Phosphorit enthaltene Phosphorsäure in lösliche, von den Pflanzen leicht assimilirbare Form zu verwandeln.

Das Superphosphat besteht daher in der Hauptsache aus Gips und löslichem sauren phosphorsauren Kalk, und es ist darin lediglich die lösliche Phosphorsäure Gegenstand der Analyse.

Man hat daher nur nöthig, eine gewogene Menge Superphosphat mit kaltem Wasser in einer Reibschale zu zerreiben und Alles in eine Literflasche zu spülen, welche man hierauf bis zur Marke füllt. Nachdem man einen gemessenen Theil (200 CC.) abfiltrirt hat, säuert man denselben mit Salzsäure an und übersättigt ihn mit essigsaurem Natron. Bildet sich dabei ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, so wird er abfiltrirt und wie vorher bestimmt; ist dies nicht der Fall, so titrirt man direct mit Uran.

Soll auch die in dem unlöslichen Theil des Superphosphats enthaltene Phosphorsäure ermittelt werden, so geschieht dies nach dem Abfiltriren und Auswaschen in derselben Weise als mit den Phosphoriten.

Von der Untersuchung der Phosphorsäure im Guano wird später bei der Analyse desselben die Rede sein.

§ 78.

Die Alaune.

Von den zahlreichen Alaunarten sind für den Handel nur der Kali-, Ammoniak-, Eisen- und Chromalaun von besonderer Wichtigkeit. Es soll desshalb bei der Beschreibung der Analyse dieser Körper nur auf die genannten Alaunsorten Rücksicht genommen werden.

Bei der Untersuchung der Alaune kommt es lediglich darauf an, die Menge des darin enthaltenen Sesquioxyds (Thonerde,

Eisenoxyd, Chromoxyd) der Schwefelsäure und des Alkalis zu ermitteln. Unter Umständen kann es auch von Wichtigkeit sein, die Quantität der den Alaun verunreinigenden Körper festzustellen. So ist namentlich bei der Untersuchung des Kalialauns, welcher zuweilen Eisenoxyd enthält, die Ermittelung der Quantität des letzteren für eine genauere Alaunanalyse erforderlich.

Zur Gewichtsbestimmung der im Alaun enthaltenen Schwefelsäure löst man eine gewogene Quantität desselben in heissem, destillirten Wasser auf, säuert mit Salzsäure etwas an, und bestimmt durch Fällung mit salpetersaurer Strontianlösung und Alkohol die Menge der Säure nach § 12.

Der Thonerdegehalt kann in einer zweiten Portion, welche man nach erfolgter Lösung mit essigsaurem Natron übersättigt, nach § 46 ermittelt werden.

Den Alkaligehalt eines Alauns hat man verhältnissmässig seltener zu bestimmen. Will man im Kalialaun den Kaligehalt ermitteln, so kann man die Substanz in heissem, destillirten Wasser lösen, darauf durch Erwärmen mit Schwefelammonium das Sesquioxyd ausfällen und abfiltriren. Da jedoch letzteres, namentlich Thonerde, immer noch ziemlich bedeutende Quantitäten Kali zurückhält und diese sich nur äusserst schwierig auswaschen lassen, so ist es zweckmässig, den abfiltrirten Niederschlag wieder in Salzsäure zu lösen, die Lösung ziemlich stark zu verdünnen und dann abermals aus derselben durch Schwefelammonium das Sesquioxyd zu fällen, abzufiltriren und mit heissem, destillirten Wasser gehörig auszuwaschen. Die durch die beiden Fällungen erhaltenen Filtrate werden zusammengegossen, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, gekocht, bis aller Schwefel ausgefällt ist, letzterer dann abfiltrirt und das Filtrat in einer Platinschale im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft, darauf geglüht und das zurückbleibende schwefelsaure Kali gewogen. Aus dem Gewichte des letzteren berechnet man den Kaligehalt des Alauns.

Einfacher kann man den Alkaligehalt folgendermaassen bestimmen. Man säuert die Alaunlösnng mit Essigsäure an und fällt dann durch phosphorsaures Ammon alle Thonerde aus. Das Ganze verdünnt man auf 300 CC., filtrirt 100 CC. ab, entfernt daraus durch essigsaures Eisenoxyd im Kochen die Phosphorsäure und fällt dann das Kali als Weinstein nach § 10. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass die Thonerde alkalifrei als $Al^2O^3PO^5$ abgeschieden wird.

Um den Ammoniakgehalt eines Alauns zu ermitteln, kann man denselben mit Kali kochen und das ausgetriebene Ammoniak nach § 11 bestimmen.

Analog den Thonerdealaunen können auch die Eisenoxyd-

und Chromoxydalaune analysirt werden, nur dass man die Quantität des Eisenoxyds nach vorheriger Reduction desselben durch Zink in schwefelsaurer Lösung nach § 16, die des Chromoxyds durch Schmelzen des entwässerten Alauns mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron, oder Kochen mit Kali und Brom als Chromsäure oder Barytchromat nach § 23 oder 24 feststellt.

Auch bei der Analyse der gebrannten Alaune wird man sich lediglich auf die angeführten Bestimmungen beschränken können.

§ 79.

Chromeisenstein.

Der Chromeisenstein, das Hauptmaterial für die Bereitung der chromsauren Salze, besteht im Allgemeinen aus Chromoxyd, Eisenoxydul nebst etwas Thonerde und Magnesia. Bei der Untersuchung dieses Körpers wird es aber in der Hauptsache nur auf die Ermittelung seines Chrom- und Eisengehaltes ankommen. Für diesen Zweck verfährt man folgendermaassen.

Von dem äusserst fein in einer Achatreibschale geriebenen und gebeutelten Mineral werden zwei Portionen von je 2 bis 3 Grm. abgewogen. Die eine Portion mischt man mit ihrem drei- bis vierfachen Gewicht Aetzkali und schmilzt sie in einer Silberschale. Während des Schmelzens fügt man von Zeit zu Zeit Stückchen von chlorsaurem Kali hinzu und erhitzt so lange, bis die Masse vollständig gelb geworden ist und ruhig fliesst. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit heissem, destillirten Wasser, und bringt dadurch alles Chromoxyd, welches durch den Schmelzprocess in Chromsäure verwandelt wurde, in Lösung. Man filtrirt das chromsaure Kali ab, versetzt das Filtrat mit einer gemessenen Eisenvitriollösung von bekanntem Eisengehalt, und säuert mit Schwefelsäure an. Aus der Menge des gebildeten Eisenoxyds, resp. aus dem mit Chamäleon titrirten Eisenoxydulrest, berechnet man die Quantität des Chromoxyds nach § 23.

Hätte man zu befürchten, dass die Lösung noch unzersetztes chlorsaures oder unterchlorigsaures Kali enthielte (wie dies nur nach zu schwachem Glühen der Fall sein kann), so ist es geeigneter, die Chromsäure durch Chlorbaryum- oder Bleizuckerlösung zu fällen und im Niederschlage nach § 24 zu bestimmen.

Zur Ermittelung des Eisengehaltes löst man den Rückstand auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure auf, reducirt das gebildete Eisenoxydsalz durch Zink zu Oxydul und bestimmt die Menge des letzteren durch Chamäleon.

In der Regel werden diese beiden Resultate für die techni-

sche Untersuchung des Chromeisensteins ausreichend sein. Sollte man jedoch beabsichtigen, auch die Quantität der im Chromeisenstein enthaltenen Magnesia zu bestimmen, so ist dieselbe vollständig in dem unlöslichen Glührückstande neben dem Eisenoxyd enthalten. Man hat daher nur nöthig, diesen Rückstand in Salzsäure zu lösen, dann Weinsäure und Ammoniak hinzuzufügen, wodurch kein Niederschlag entsteht, und aus dieser ammoniakalischen Lösung durch phosphorsaures Natron alle Magnesia auszufällen und nach § 47 zu bestimmen.

§ 80.

Technisch wichtige chromsaure Salze.

(Chromsaures Kali, -Kupfer- und -Bleioxyd.)

Wegen der schönen Farbe der chromsauren Metalloxyde werden einige davon in der Färberei angewendet. Die wichtigsten derselben sind die Kali-, Kupferoxyd- und Bleioxydsalze.

Da der Gehalt an Chromsäure lediglich den Preis dieser Farben bestimmt, so läuft die Analyse im Wesentlichen auf eine Chromsäurebestimmung hinaus. Wie man für diesen Zweck bei den Kali- und Bleiverbindungen verfahren kann, ist schon in den §§ 23 und 24 besprochen worden; dagegen ist zur Bestimmung des Kupferchromats ein anderes, als das für das Bleisalz beschriebene allgemeine Verfahren einzuschlagen.

Eine fein zerriebene, gewogene Probe des Kupfersalzes wird, um es zu zersetzen, in einem Becherglase mit Kalilauge so lange gekocht, bis der zuerst sich grün abscheidende Niederschlag von Kupferoxydhydrat vollständig schwarz geworden ist; dann wird abfiltrirt, der Rückstand mit heissem, destillirten Wasser gehörig ausgewaschen und dann in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat die Chromsäure nach § 23 bestimmt.

Will man in den Chromfarben auch die Menge der mit Chromsäure verbundenen Basen ermitteln (welche unter Umständen aus der Gewichtsdifferenz von der abgewogenen Probe und der darin enthaltenen Chromsäure gefunden werden kann) so lässt sich dies beim Kupferchromat durch Auflösen des schwarzen Kupferoxydniederschlages in Salzsäure und Fällen als Cu^2O durch Traubenzucker in weinsäurehaltiger kalischer Lösung nach § 19 am einfachsten ausführen.

Zur Bestimmung des Bleigehaltes im chromsauren Bleioxyd digerirt man dasselbe mit Schwefelsäure und Spiritus bei gelinder Wärme, filtrirt das dadurch gelöste, schwefelsaure

Chromoxyd ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Spiritus gehörig aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf einem Platinblech verdampft, keinen grünen Rückstand mehr zeigt, und kocht das auf dem Filter befindliche schwefelsaure Bleioxyd sammt dem Filter mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali. Nachdem man das kohlensaure Bleioxyd abfiltrirt und mit heissem Wasser gehörig ausgewaschen hat, kann es nach § 6 bestimmt werden.

Um endlich im chromsauren Kali den Kaligehalt zu ermitteln, löst man dasselbe in Wasser auf, reducirt durch Salzsäure und Alkohol die Chromsäure unter Erwärmen zu Chromoxyd, fällt dieses durch Ammoniak aus, filtrirt, verdampft das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, glüht, und wägt das zurückbleibende Chlorkalium. Oder einfacher: man fällt durch Bleizucker die Chromsäure aus, entfernt im Filtrat das Blei durch HS und fällt dann das Kali als Weinstein nach § 10.

Da das chromsaure Kali sehr häufig kleine Mengen von Schwefelsäure enthält und die Anwesenheit derselben für die Reinheit und somit für den Werth dieses Körpers von Einfluss ist, so kann es wünschenswerth sein, ihre Quantität zu ermitteln. Dies gelingt am besten durch Fällung der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Chlorbaryum und Wägen des schwefelsauren Baryts.

§ 81.

Braunstein-Bestimmung.

Wie schon früher angedeutet wurde, ist der Werth des Braunsteins lediglich von seinem Oxydationsvermögen, d. h. von der Quantität des darin enthaltenen disponiblen Sauerstoffs abhängig. Es wurde auch schon in § 53 darauf hingewiesen, dass die Quantität des Sauerstoffes, welche das Mangansuperoxyd in der Rothgluth abzugeben vermag, nicht gleichwerthig derjenigen ist, welche demselben durch Behandlung mit Säuren und Reductionsmitteln entzogen werden kann. Da jedoch bei der Anwendung dieses Körpers in der Regel nur sein Oxydationsvermögen in Flüssigkeiten in Betracht kommt, so versteht man im Allgemeinen unter der Quantität des darin enthaltenen disponiblen Sauerstoffs diejenige Sauerstoffmenge, welche das Manganmetall mehr enthält, als es zu seiner Oxydulbildung (MnO) bedarf; und es wird daher das im § 20 beschriebene Verfahren zur Braunsteinprüfung dienen können.

Der natürlich vorkommende Pyrolusit enthält häufig ausser Mangansuperoxyd noch andere niedere Oxydationsstufen des Man-

gans, sowie Eisenoxyd, Thon und eine mehr oder minder grosse Menge Feuchtigkeit. Es ist daher für die genauere Untersuchung dieses Körpers nothwendig, erst einige Vorarbeiten zu machen, ehe die eigentliche Prüfung auf den Gehalt an disponiblem Sauerstoff erfolgen kann.

Bei der Untersuchung des Braunsteins ist es von besonderer Wichtigkeit, dass die zu analysirende Probe den Durchschnittswerth der Güte des geförderten Minerals habe. Zu diesem Zwecke ist es nöthig, eine grössere Menge des vorliegenden Materials in einem Stahlmörser grob zu pulvern, einen erheblichen Theil desselben, etwa 100 Grm., in einer Achatschale etwas feiner zu zerreiben, und von diesem Pulver 10 Grm. nach vorherigem Beuteln abzuwägen. Mit dieser Probe können die nachfolgenden Untersuchungen vorgenommen werden.

Man ermittelt in derselben zunächst den Feuchtigkeitsgehalt. Der Wassergehalt des Mangansuperoxyds ist zum Theil an dasselbe als Hydrat gebunden, zum Theil blos als Feuchtigkeit in dem Minerale enthalten. Man ist jedoch bei der Braunsteinanalyse für technische Zwecke darin übereingekommen, nur dessen Wassergehalt im Ganzen zu ermitteln. Zu diesem Ende bringt man die fein geriebene, gewogene Substanz in ein Uhrglas und trocknet dieselbe 6 bis 8 Stunden in einem Trockenkasten bei 100° C.; darauf deckt man noch heiss über das die Substanz enthaltende Uhrglas ein zweites, verschliesst beide durch eine Messingklammer und wägt. Hatte man vorher das Gewicht der beiden Uhrgläser mit der Klammer festgestellt, so lässt sich aus der Gewichtsabnahme der Substanz durch das Trocknen ihr Wassergehalt berechnen.

Nach Mohr gelingt das Trocknen am besten und raschesten dadurch, dass man das Pulver in einem eisernen Schälchen auf einer Lampe erhitzt und dabei gleichzeitig fortwährend dasselbe mit einem Thermometer, welches bis mindestens 150° C. geht, umrührt. Sobald die Temperatur der Masse auf reichlich 110° C. gestiegen ist, nimmt man das Ganze vom Feuer und lässt im Exsiccator erkalten.

Da das Pulver hygroskopisch ist, so ist es am besten, das Wägen in einer trocknen verstöpselten Glasröhre vorzunehmen, deren Gewicht man nach ihrer Entleerung von dem vorigen abzieht.

Nach diesen Vorarbeiten kann die Braunsteinprüfung nach § 20, also durch Reduction mittelst gemessener und titrirter Eisenvitriollösung, vorgenommen werden. Diese Reduction muss durch starkes Ansäuern mit Schwefelsäure (welche auch zum Aufschliessen des Minerals erforderlich ist) und durch Erwärmen begünstigt werden. Um alle dabei etwa stattfindende Oxydation des Eisenvitriols durch die Luft zu vermeiden, ist es zweckmässig,

die Reduction in einem Kochkolben unter Einleiten von Kohlensäure vorzunehmen, oder, was noch einfacher ist, den Kolben mit einer rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsröhre zu versehen und diese unter reinem kalten Wasser ausmünden zu lassen. Man erhitzt dann zum Sieden und lässt langsam erkalten, wodurch das Wasser in den Kolben zurücksteigt und gleichzeitig abkühlt und verdünnt. Man beachte, dass der Reductionskolben wenigstens 3 Centimeter hoch mit Flüssigkeit gefüllt sein muss, die Gasleitungsröhre aber nicht über 3 Millimeter weit sein darf, um sicher zu sein, dass beim Zurücksteigen das Gefäss nicht springen kann.

Man hat noch viele andere Reductionsmethoden des Braunsteins angegeben; jedoch gebe ich der mittelst Eisenvitriol wegen ihrer raschen und leichten Ausführbarkeit den Vorzug.

Der Pyrolusit enthält, wie bereits erwähnt, auch niedere Oxydationsstufen des Mangans, namentlich Manganoxyd. Will man daher genau angeben, wie viel Manganoxyd und Superoxyd eine Braunsteinprobe enthält, so kommt es darauf an, eine Manganbestimmung zu machen. Diese Bestimmung, welche eine grössere Trennungsanalyse verlangen würde, kann nach Mohr auf indirectem Wege sehr einfach ausgeführt werden. Man bestimmt in einer getrockneten Probe den disponiblen Sauerstoffgehalt wie vorher angegeben. Hierauf glüht man eine gleiche Probe möglichst stark und mindestens $^1/_4$ Stunde lang im Platintiegel, wodurch alles darin enthaltene Mangan in Mn^3O^4 übergeht.

Behandelt man die Glühmasse alsdann wieder mit Eisenvitriol, wie die ungeglühte Probe, so ergibt diese Titrirung die Menge des Mangans nach der Gleichung:

$$Mn^3O^4 + 2FeOSO^3 + 4SO^3 = 3MnOSO^3 + Fe^2O^3 3SO^3.$$

Es bestimmen also je 2 Aequivalente höher oxydirtes Eisenoxydul drei Aequivalente Manganoxydul.

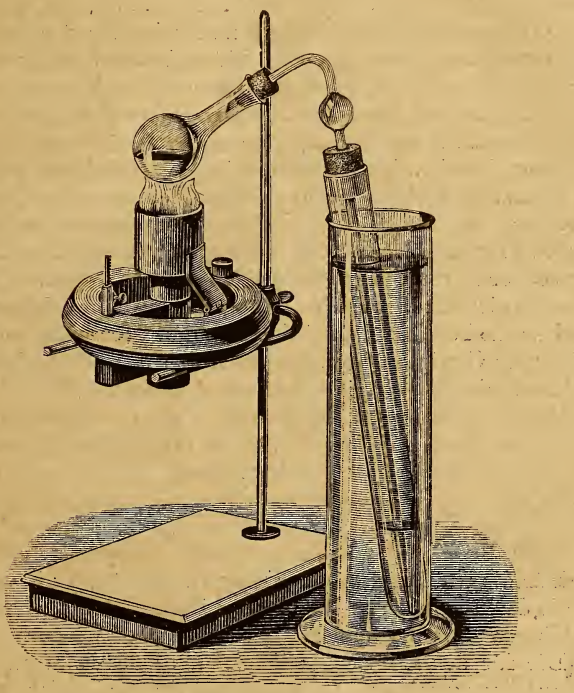
Man berechnet nun, wie viel Sauerstoff nöthig ist, um alles Manganoxydul in Manganoxyd (Mn^2O^3) zu verwandeln, wobei man blos nöthig hat, die Menge des Manganoxyduls mit $\frac{S}{35,5}$ zu multipliciren. Hierauf zieht man die so gefundene Sauerstoffmenge von der bei der ersten Probe gefundenen disponiblen Sauerstoffquantität ab und notirt einerseits den Sauerstoffrest, andrerseits die Menge des berechneten Manganoxyds (Mn^2O^3). Indem man endlich berechnet, wie viel Mn^2O^3 der Sauerstoffrest in MnO^2 verwandeln könnte, so erfährt man, wie leicht begreiflich, die Menge des im Pyrolusit enthaltenen Superoxyds und Manganoxyds.

Da die hauptsächlichste Anwendung des Braunsteins die der

Chlor- respective Chlorkalkbereitung ist, so kann es wünschenswerth sein, direct die Chlormenge kennen zu lernen, welche eine bestimmte Menge einer Braunsteinprobe zu liefern vermag.

Zur analytischen Ermittelung des Chlors fängt man dasselbe in Iodkaliumlösung auf und bestimmt dann das frei gewordene, aequivalente Iod. Für diese Destillation hat Mohr einen sehr bequemen, in nebenstehender Figur dargestellten Apparat construirt, dessen Beschreibung ich Mohr selbst entlehne.

Fig. 13.



Chlordestillation.

Ein kleines Kölbchen von etwa 60 CC. Inhalt ist mit einem reinen Korke mit der Leitungsröhre verbunden. Dieselbe hat eine aufgeblasene Kugel und ist in eine dünne Spitze ausgezogen, um ein etwaiges Zurücksteigen unschädlich zu machen. Die Leitungsröhre geht durch einen losen Kork in die verdichtende Glasröhre von 320—340 Millimeter Länge und 25—30 Millimeter Weite, und steht selbst in einem starken Glascylinder. Der ganze Apparat steht ohne alles Stativ durch das in dem

äusseren Cylinder befindliche Kühlwasser fest. Man füllt eine genügende Menge Iodkaliumlösung in den inneren Cylinder, dann den Braunstein in das Kölbchen, übergiesst ihn mit einer reichlichen Menge starker Salzsäure, verbindet die Röhre durch starkes Andrücken mit dem Kölbchen und erwärmt zum Sieden. Sobald die Entwickelung beendigt ist, was an dem knatternden Geräusch der Dampfblasen und der Farblosigkeit des Luftraums im Kölbchen erkennbar ist, wird letzteres vom Korke abgenommen und bei Seite gestellt. Der Inhalt der Glasröhre wird in einen grösseren Kolben entleert und die Gasleitungsröhre ebenfalls in diesen äusserlich abgespritzt. Will man auch noch die letzten Spuren Chlor gewinnen, so legt man wieder etwas Iodkaliumlösung vor und destillirt dieselbe Flüssigkeit weiter. Die beiden Destillate werden vereinigt, das Ganze dann mit unterschwefligsaurem Natron unter Stärkezusatz titrirt und so das frei gemachte Iod als Maass für das Chlor gefunden.

Statt des eben beschriebenen Apparats kann man auch den in § 34 zur Ioddestillation dargestellten anwenden; jedoch gewährt der Mohr'sche Apparat wegen des grösseren Kolbens eine grössere Sicherheit, dass nicht sogleich beim Eingiessen der Säure Chlor in bemerkenswerther Menge entweiche, und gestattet auch, eine nicht zu kleine Menge Substanz in Anwendung zu bringen. Für die Ioddestillation dagegen, wo diese beiden Vorzüge weniger ins Gewicht fallen, ist der dazu früher beschriebene Apparat entschieden sehr geeignet.

§ 82.

Analyse der Eisenerze.

Für die Untersuchung der Eisenerze genügt es in der Regel, nur die darin enthaltene Menge des Eisens, der Phosphorsäure und Thonerde zu bestimmen.

Die für den Zweck der Ermittelung des Eisengehaltes der Eisenerze vorgeschlagenen Methoden sind ziemlich zahlreich. Man kann entweder das Eisen als Oxydulsalz oder Chlorür in Lösung bringen und dann seine Menge durch Chamäleontitrirung nach § 16 ermitteln, oder dasselbe in Oxydsalz verwandeln und durch eine titrirte Zinnchlorürlösung unter Zusatz von Iodkalium und etwas Stärke als freies Iod bestimmen, oder endlich das Eisenoxydsalz mit iodsäure-freiem Iodkalium erwärmen und die Menge des ausgetriebenen Iods einerseits und daraus den Eisengehalt andererseits feststellen (vgl. § 34).

Um die beste Wahl unter diesen Methoden zu treffen, hat

man zweierlei zu berücksichtigen. Enthält das zu untersuchende Eisenerz nur Eisenoxyd und kein Oxydul, so ist das iodometrische Verfahren jedenfalls brauchbarer als das oxydimetrische, weil man dabei nicht nöthig hat, eine Reduction vorzunehmen und überdies Salzsäure (welche von allen Mineralsäuren auf Eisenoxyd am stärksten einwirkt) ohne Bedenken zum Auflösen angewendet werden kann. Enthält jedoch das Erz sowohl Oxyd als auch Oxydul, so gebe ich der Bestimmung mittelst Chamäleon den Vorzug; weil es schwieriger ist, sich eine ganz Chlor- oder Salpetersäure-freie Eisenoxydlösung, als eine reine schwefelsaure Eisenoxydullösung darzustellen.

Da übrigens die meisten Eisenerze (Rotheisenstein, manche Brauneisensteine und Raseneisenstein ausgenommen) sowohl Oxydul als Oxyd enthalten, so wird man häufiger zur oxydimetrischen, als zur iodometrischen Methode recurriren.

Um in den Eisenerzen ihren Eisengehalt durch Chamäleontitrirung zu bestimmen, kann man auf folgende Weise verfahren.

Das höchst fein gepulverte oder gebeutelte Mineral wird bei 100° C. getrocknet, dann gewogen, und bei ganz gelinder Wärme in nicht zu verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Lösung, oder wenigstens die vollständige Zersetzung erfolgt ist (was man daran erkennen kann, dass der unlösliche Rückstand vollkommen weiss ist), fügt man zu der Flüssigkeit etwas eisenfreies Zink hinzu, bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte und reducirt dadurch alles Eisenoxyd zu Eisenoxydulsalz. Nachdem die Reduction beendet und etwa noch zurückbleibendes Wasserstoffgas durch die beim Zufügen von einem Stückchen doppelt-kohlensauren Natrons erzeugte Kohlensäure verdrängt ist, wird die abgegossene Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen destillirten Wassers versetzt und nach § 16 auf ihren Eisengehalt geprüft.

Zur Ausführung der Analyse der Eisenerze werden verschiedene Verfahren angewendet, die mehr oder weniger nach der Zusammensetzung des Erzes sich richten.

Die wichtigsten Eisenerze, welche zur Verhüttung angewendet werden, sind bekanntlich der Rotheisenstein, Brauneisenstein, Raseneisenstein, Spatheisenstein und der seltnere Magneteisenstein. Der letztere ist das reichste Eisenerz, indem er fast nur aus Eisenoxyduloxyd (Fe^3O^4) besteht, und bis zu 72 Procent metallisches Eisen enthält. Zur Bestimmung seines Eisengehaltes zerreibt man das Mineral möglichst fein, und löst eine gewogene Menge desselben unter gelindem Erwärmen und zeitweisem Zusatz von Krystallen von doppeltkohlensaurem Natron, zur Vermeidung der Oxydation, in verdünnter Schwefelsäure auf.

Darauf bestimmt man durch Chamäleontitrirung in einer

Portion der Lösung den Eisenoxydulgehalt und in einer zweiten, nach vorhergegangener Reduction durch Zink, den Gesammteisengehalt. Aus beiden Resultaten kann die Menge des Oxyds und Oxyduls ermittelt werden; jedoch wird es bei den Untersuchungen dieses Minerals, so wie bei der Analyse aller anderen Eisenerze in der Regel nur erforderlich sein, den Gesammteisengehalt der Substanz zu ermitteln.

Der Rotheisenstein enthält bisweilen blos Eisenoxyd, Wasser und in Säuren unlösliche Gangart. Für diesen Fall lässt sich die Analyse dieses Minerals ziemlich einfach ausführen. Der Wassergehalt kann dadurch bestimmt werden, dass man eine fein zerriebene Probe des Minerals in eine Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase bringt, nebst dieser wägt, dann die Röhre unter Durchleiten eines durch Chlorcalcium getrockneten Luftstromes längere Zeit glüht, und nach dem Erkalten aus dem Gewichtsverlust der ursprünglichen und der geglühten Substanz deren Wassergehalt berechnet. Zur weiteren Bestimmung des Rotheisensteins glüht man die Probe in der Kugelröhre von neuem, leitet aber statt Luft getrocknetes Wasserstoffgas durch die Röhre, und reducirt dadurch alles Eisen zu Metall. Ist die Reduction vollständig geschehen, so lässt man im Wasserstoffstrom erkalten und spült die Probe in ein Becherglas; löst das darin enthaltene Eisen in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt durch Chamäleontitrirung die Menge desselben.

Enthält der Rotheisenstein ausserdem noch Phosphorsäure, Kohlensäure, Kalk, Thonerde und dgl., so ist es zweckmässiger, die Wasserbestimmung und die übrige Analyse dieses Minerals nach der beim Brauneisenstein gleich zu beschreibenden Methode vorzunehmen.

Der Brauneisenstein enthält eine ziemlich bedeutende Anzahl dem Eisenoxydhydrat beigemengter Stoffe, vorzugsweise aber nur Kieselsäure, Thonerde, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Mangan und alkalische Erden (Kalk, Magnesia).

Nachdem man eine gewogene Menge des fein gepulverten Minerals längere Zeit im Exsiccator (s. Fig. 12 S. 181) getrocknet, wägt man dieselbe von Neuem, um die Quantität des nicht an Eisenoxyd oder andere Basen des Erzes gebundenen Wassers zu erfahren. Darauf wird die Substanz mit ihrem drei- bis vierfachen Gewicht vollkommen trocknen, kohlensauren Bleioxyds*) gemischt und in eine Verbrennungsröhre, mit deren Mündung eine gewogene Chlorcalciumröhre verbunden ist, geschüttet. Es

*) Dasselbe wird durch Glühen bis zur anfangenden Zersetzung des reinen Salzes und Erkalten in einer verschlossenen Glasröhre dargestellt.

ist jedoch nothwendig, die Substanzen in der Verbrennungsröhre so zu schichten, dass an ihrem zugeschmolzenen Ende kohlensaures Bleioxyd, in der Mitte die mit diesem gut gemengte Substanz, und an dem anderen Ende wieder eine Schicht kohlensaures Bleioxyd folgt. Darauf legt man die Röhre in einen Verbrennungsofen und erhitzt von der Mündung derselben nach ihrem zugeschmolzenen Ende hin. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre nach dem Erkalten ergibt den Wassergehalt der Substanz. Enthält das Mineral keine Kohlensäure, so kann die Wasserbestimmung durch blosses Glühen der getrockneten Substanz aus dem Gewichtsverlust derselben, nach dem Glühen berechnet werden.

Nach Vollendung der Wasserbestimmung kann man zur eigentlichen Analyse des Brauneisensteins übergehen. Zu diesem Zwecke wird eine Probe desselben (mindestens 5 Grm.) fein zerrieben und mit starker Salzsäure im Wasserbade zur Trockne abgedampft; darauf wieder etwas Salzsäure hinzugesetzt, mit Wasser verdünnt, und gelinde erwärmt. Auf diese Weise wird alle Kieselsäure ausgeschieden, welche abfiltrirt und bestimmt werden kann.

Das Filtrat theilt man in verschiedene Portionen. In einer derselben kann die Eisenbestimmung nach § 34 ausgeführt werden. In einer zweiten Portion kann man die Menge der Phosphorsäure (nachdem man dieselbe nach § 45 von der Thonerde und dem Eisenoxyd getrennt hat) nach der im § 45 beschriebenen Methode ermitteln.

Die Schwefelsäure, welche in der Regel nur in sehr kleinen Mengen in den Eisenerzen enthalten ist, kann dadurch bestimmt werden, dass man eine grössere Portion der Lösung mit Kali übersättigt, bis zum Sieden erhitzt, und sie in der vom Niederschlage abfiltrirten, angesäuerten Flüssigkeit nach § 12 ermittelt.

Die Menge der Thonerde kann dadurch festgestellt werden, dass man sie nebst dem Eisenoxyd von der Phosphorsäure nach § 45 trennt und dann nach § 46 bestimmt.

Die übrigen, zum Theil unwichtigeren Bestandtheile des Erzes, wie Mangan, Kalk und Magnesia, können nach den im zweiten Theil beschriebenen Methoden getrennt, und auf geeignete Weise bestimmt werden.

Der Mangangehalt speciell kann durch starkes Glühen der Probe, wobei alles Mangan in Mn^3O^4 übergeht, nach vorigem § direct bei Gegenwart der übrigen Bestandtheile gefunden werden. Hat man beim Glühen eine Reduction des Eisenoxyds durch organische Substanzen zu fürchten, so glüht man erst gelinde, feuchtet hierauf mit Salpetersäure an und glüht dann stärker.

Der Raseneisenstein ist ähnlich wie der Brauneisenstein

zusammengesetzt, enthält aber mehr oder minder grosse Quantitäten von organischen Substanzen. Zu seiner Untersuchung glüht man eine im Exsiccator getrocknete, gewogene Probe ganz gelinde in einem offenen Platintiegel, wägt dieselbe nach dem Erkalten und erfährt so aus den Gewichtsverlusten den Gehalt des Erzes an Wasser und organischer Materie. Nach diesen Vorarbeiten kann die Analyse dieses Körpers wie die des Brauneisensteins ausgeführt werden.

Der Spatheisenstein endlich, welcher vorzugsweise aus kohlensaurem Eisenoxydul, nebst Beimengungen von kohlensauren alkalischen Erden und kohlensaurem Manganoxydul besteht, kann zu seiner Analyse in verdünnter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, und in einer Portion der abfiltrirten Lösung die Menge des Eisens nach erfolgter Reduction mit Zink, durch Chamäleon bestimmt werden. In einer zweiten gemessenen Portion wird das Mangan in essigsaurer Lösung durch Brom als MnO^2 nebst allem Eisenoxyd gefällt, und nach § 20 bestimmt.

Zur Bestimmung des Kalk- und Magnesiagehaltes des Spatheisensteins löst man eine gewogene Menge desselben in Salzsäure auf, fällt aus dieser Lösung (nach gehöriger Neutralisation mit Ammoniak) das Eisen und Mangan durch Schwefelammonium aus, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Kalk nach § 18 und die Magnesia in der vom Kalkniederschlage abfiltrirten Lösung nach § 47.

Die Kohlensäure des Spatheisensteins, sowie aller anderen Eisenerze kann nach dem im § 11 beschriebenen, allgemeinen Verfahren quantitativ bestimmt werden.

§ 83.

Schwefelkies.

Das natürlich vorkommende Doppeltschwefeleisen (FeS^2) findet in der Technik vielfache Verwendung, namentlich zur Darstellung der holländischen (rauchenden) Schwefelsäure, zur Fabrikation des Eisenvitriols und zur Gewinnung des Schwefels.

Das Mineral enthält in der Regel ausser Schwefeleisen die Sulfide von Kupfer, Arsen, Antimon, zuweilen auch die von Zink und Mangan. Die Analyse dieser Körper wird sich jedoch für technische Zwecke in der Regel nur auf die Bestimmung seines Eisen- und Schwefelgehaltes beschränken.

Man kann dabei folgendermaassen verfahren:

Eine gewogene Menge der fein zerriebenen Substanz wird mit ihrem vierfachen Gewicht einer Mischung von gleichen Thei-

len Salpeter und kohlensaurem Natron gemengt und in einem Porzellantiegel geschmolzen. Sobald die Zersetzung erfolgt ist und die Masse ruhig fliesst, wird erkalten gelassen und die Schmelze in mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst.

Die Lösung wird mit kohlensaurem Kali übersättigt, gekocht und das dadurch gefällte Eisenoxyd abfiltrirt. Darauf löst man letzteres in verdünnter Schwefelsäure, fügt zur Lösung metallisches eisenfreies Zink hinzu, um dadurch das Oxydsalz in Oxydulsalz überzuführen, giesst die Lösung von dem nach erfolgter Reduction noch ungelöst gebliebenen Zink ab, und bestimmt dann deren Eisengehalt nach § 16.

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte alkalische Lösung, welche allen Schwefel des Minerals in Form von Schwefelsäure enthält, wird zur Bestimmung der letzteren mit Salzsäure angesäuert und dann die Menge der Schwefelsäure nach den § 12 beschriebenen Verfahren bestimmt, und daraus die des Schwefels berechnet.

Der Schwefelgehalt im Doppeltschwefeleisen und vielen anderen natürlichen Blenden und Kiesen lässt sich sehr einfach auch dadurch ermitteln, dass man das fein geriebene Mineral mit einer Mischung von 6 Theilen $KOClO^5$, 4 Theilen $NaOCO^2$ und 2 Theilen NaCl aufschliesst. Wurde das dabei zugesetzte wasserfreie kohlensaure Natron genau gewogen und mit einer gleichen Menge desselben Salzes vorher bestimmt, wie viel Normal-Salzsäure diese Quantität sättigt, so ergibt sich die Menge der Schwefelsäure, welche durch Oxydation der angewandten Kiesprobe resultirt, dadurch, dass man die Schmelze gut mit heissem destillirten Wasser auslaugt, filtrirt und das Filtrat wieder titrirt. So viel CC. Normal-Salzsäure diesmal weniger verbraucht werden, als bei der vorigen Titrirung, ebenso viel Aequivalente SO^3 wurden durch den Schmelzprocess gebildet. Entspräche also die angewandte $NaOCO^2$-Menge 70 CC. Normal-HCl, und der Schmelzauszug würde nur 32 CC. HCl sättigen, so wären 38 CC. HCl oder deren Aequivalent SO^3, also $38 \times 40 = 1520$ Mgr. SO^3, im Schmelzprocess gebildet worden, und die Kiesprobe würde

$$\frac{16.1520}{40} = 608 \text{ Mgr. Schwefel}$$

enthalten haben.

Diese Schwefelbestimmung fällt bei guter Ausführung ganz befriedigend aus. Man beachte nur, dass man nicht unnöthig viel Aufschliessmasse anwende, sondern für 1 Grm. Schwefelkies erst genau 4 Grm. $NaOCO^2$ zweimal abwägt, wovon eine Portion zur Titrirung, die andere für die Schmelze dient, dann 6 Grm.

$KOClO^5$ und 2 Grm. NaCl zusetze. Nachdem man das Ganze mit dem Kiese im Porzellantiegel gut mit einem dünnen Glasstabe umgerührt hat, streicht man den Stab an einem Kartenblatt ab, schüttet diese kleine Menge auch in den Tiegel und erhitzt dann langsam zum Schmelzen. Sobald sich keine Blasen mehr entwickeln, ist die Schmelzung beendigt.

Um bei der Titrirung sowohl des Schmelzauszuges als der gewogenen $NaOCO^2$-Menge nicht unnöthig viel Normal-Salzsäure zu brauchen, ist es am einfachsten, sowohl die Sodaprobe als auch den Schmelzauszug in einem Messcylinder mit Wasser so zu verdünnen, dass dies Flüssigkeitsvolumen gerade 200 CC. ausmacht, und dann mit der Hälfte dieser Flüssigkeit, also mit 100 CC., die Titrirung vorzunehmen,

Die gefundenen Zahlen müssen dann natürlich verdoppelt werden, um den gesuchten Gehalt zu ermitteln.

Bei Gegenwart von Arsen muss aber die gebildete Schwefelsäure aus der angesäuerten Lösung durch Chlorbaryum oder Chlorstrontium und Alkohol gefällt und dann direct bestimmt werden.

§ 84.

Galmei-Untersuchung.

Der Galmei, das für die Zinkfabrikation wichtigste Material, besteht im Wesentlichen aus kohlensaurem Zinkoxyd, enthält jedoch meist noch Beimengungen von Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk, Kieselsäure. Manganoxydul etc. Zur Analyse dieses Minerals, welche lediglich auf die Zinkbestimmung abzielt, trocknet man eine fein geriebene, gewogene Probe anhaltend bei 100^0 C. Von Zeit zu Zeit wägt man, und sobald drei Wägungen keinen Gewichtsverlust mehr ergeben, bestimmt man aus dem Gewichtsverlust der Substanz, welchen sie durch das Trocknen erfuhr, ihren Wassergehalt.

Darauf bringt man den Körper in ein Becherglas und löst unter gelindem Erwärmen in verdünnter Salzsäure. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass man einerseits um Verluste, welche durch das Spritzen der entweichenden Kohlensäure entstehen können, zu vermeiden, das Becherglas geneigt stelle; andrerseits aber das Digeriren so lange fortzusetzen hat, bis der ungelöst bleibende Rückstand (Kieselsäure) rein weiss erscheint, und die Gasentwickelung aufgehört hat.

In die erhaltene Lösung kann man, ohne sie zu filtriren, Schwefelwasserstoff einleiten und dadurch die Metalle der 5. Gruppe

ausfällen. Sobald dies vollständig geschehen ist und die Lösung stark nach Schwefelwasserstoff riecht, wird filtrirt und der Niederschlag gehörig ausgewaschen.

Um aus dem Filtrat das Zink frei von anderen Metallen der 4. Gruppe auszuscheiden, übersättigt man die Lösung kalt mit essigsaurem Natron, leitet Schwefelwasserstoff ein und fällt dadurch alles Zink als Schwefelmetall aus.

Letzteres wird abfiltrirt, ausgewaschen und vom Filter in ein Becherglas gespült. Man löst das Schwefelmetall dann in schwefelsaurer Eisenoxydlösung und bestimmt das Zink nach § 27.

Die übrigen Bestandtheile des Galmei, sowie die Kohlensäure, können nach den früher angegebenen Methoden quantitativ ermittelt werden.

§ 85.

Kieselzinkerz.

Das Kieselzinkerz, welches ebenfalls zur Zinkgewinnung angewendet wird, besteht hauptsächlich aus kieselsaurem Zinkoxyd, nebst Beimengungen ähnlicher Metalle, wie sie der Galmei enthält. Es kann in gleicher Weise als letzterer auf seinen Zinkgehalt geprüft werden; nur ist es nöthig, die Kieselsäure vorher durch Erwärmen des Erzes mit starker Salzsäure im Wasserbade und zweimaliges Abdampfen zur Trockne nach § 49 abzuscheiden, ehe man die weiteren Arbeiten mit der zinkhaltigen Lösung vornehmen kann.

§ 86.

Zinkblende.

Die Zinkblende enthält in der Regel ausser Schwefelzink noch andere Schwefelmetalle; jedoch wird man sich auch hier in den meisten Fällen auf die quantitative Ermittelung des im Minerale enthaltenen Schwefels und Zinks bei der Analyse beschränken können.

Für diesen Zweck wird das Erz bei 100° C. getrocknet, dann 5 oder 6 Grm. desselben abgewogen und in einem Porzellantiegel mit seinem vierfachen Gewicht eines Gemenges von Salpeter und kohlensaurem Natron (vergl. § 83) geschmolzen. Nach vollendeter Oxydation des Schwefelmetalls lässt man erkalten und löst die Masse in heissem destillirten Wasser auf.

Der ungelöste Rückstand wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, im Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, die Schwefelsäure nach § 12 bestimmt, und aus deren Menge die des im Mineral enthaltenen Schwefels berechnet.

Um das Zink, welches in dem ungelösten Rückstande enthalten ist, quantitativ zu bestimmen, löst man denselben in verdünnter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas die Metalle der 5. und 6. Gruppe aus, filtrirt diese ab, übersättigt das Filtrat mit essigsaurem Natron und bestimmt dann das Zink wie in den beiden vorigen Paragraphen angegeben.

Will man den Schwefelgehalt der Blende unberücksichtigt lassen, so kann man das fein geriebene, getrocknete Mineral mit starker Salpetersäure digeriren, nach vollständiger Zersetzung abfiltriren, den ungelösten Rückstand (Kieselsäure, Schwefel, schwefelsaures Bleioxyd etc.) gehörig auswaschen, und mit dem Filtrat dann weiter, wie vorher angegeben, verfahren.

§ 87.

Bleiglanz.

Da der Werth des natürlich vorkommenden Schwefelbleies zum Theil von seinem Silbergehalt abhängig ist, so hat man bei der Analyse desselben darauf Rücksicht zu nehmen.

Man bringt eine gewogene Menge (8—10 Grm.) des fein gepulverten Erzes in eine geräumige Kochflasche, übergiesst darin dasselbe mit starker, chlorfreier Salpetersäure und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Ist dabei die Masse nicht vollkommen weiss geworden, so hat man nochmals mit Salpetersäure abzudampfen, und dies so oft, bis keine schwarzen Punkte mehr in der Masse zu sehen sind.

Nach vollständiger Oxydation wird die Masse mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, darauf filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser gehörig ausgewaschen, und im Filtrat das Silber nach § 42 bestimmt.

Um das Blei im Rückstande zu ermitteln, wird derselbe in ein Becherglas gespült, darauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron übergossen und 5—10 Minuten gekocht. Hierbei wird das schwefelsaure Bleioxyd in kohlensaures Salz verwandelt. Man filtrirt letzteres ab, wäscht gut aus, und bestimmt es nach § 6; oder löst es in Salpetersäure*), übersättigt

*) Es muss vollständige Lösung erfolgen, widrigenfalls man ent-

mit essigsaurem Natron und bestimmt das Blei in dieser Lösung nach § 24.

Anstatt das schwefelsaure Bleioxyd erst in kohlensaures zu verwandeln, kann man es auch in viel essigsaurem oder basisch weinsaurem Ammoniak lösen, darauf mit chromsaurem Kali das Bleioxyd ausfällen und nach § 24 bestimmen.

Bei sehr silberarmen Erzen ist es zweckmässig, das fein gepulverte Mineral mit seinem vierfachen Gewicht geglühten kohlensaurem Natron und der Hälfte seines Gewichtes Salpeter in einem hessischen Tiegel bei heller Rothgluth zu schmelzen. Es bildet sich dadurch ein Regulus, welcher nach dem Erkalten ausgehämmert und in mässig starker Salpetersäure gelöst werden kann.

Aus dieser Lösung fällt man durch Schwefelsäure das Blei heraus, filtrirt und bestimmt im Filtrate das Silber wie vorher.

§ 88.

Kupfererze.

Zur Verhüttung des Kupfers dienen eine Anzahl Erze, welche aber nur selten eine reine Kupferverbindung enthalten, sondern stets mit anderen Substanzen (Schwefel- und Arsenmetallen, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Thon etc.) verunreinigt sind. Da aber das Kupfer das werthvollste von den unedlen Metallen ist, so ist es natürlich, dass selbst solche Erze sich zur Verhüttung des Kupfers eignen, welche einen weit niedrigeren Metallgehalt besitzen, als dies bei der Bearbeitung der Eisen-, Blei- und Zinkerze zu geschehen pflegt. So wird z. B. sehr häufig ein Mineral verhüttet, welches kaum 10% Kupfer enthält, wogegen schon ein Eisenerz von 18% Eisengehalt die Verhüttungskosten nicht mehr trägt.

Dieser Umstand ist auch für die Analyse der Kupfererze von Bedeutung; denn es ist natürlich, dass die Untersuchung um so einfacher und rascher ausführbar, je reiner die zu prüfende Substanz selbst ist. Jedoch bietet das Kupfer glücklicherweise mehrere ganz besondere Reactionen, welche die Scheidung desselben von anderen Metalloxyden wesentlich erleichtern. Wir werden bald sehen, in welcher Weise diese Eigenthümlichkeiten bei den verschiedenen Kupfererzen benutzt werden können; zuvor will ich aber die wesentlichsten Verbindungen, in denen das Kupfer in seinen Erzen enthalten ist, genauer bezeichnen.

---

weder nicht lange genug mit der kohlensauren Natronlösung gekocht, oder nicht genügend ausgewaschen hätte.

Für die Analyse eines Kupfererzes ist es von Wichtigkeit, ob das Kupfer darin nur als Sauerstoffverbindung oder als Schwefelverbindung vorkommt.

Die wesentlichsten Kupferoxyd-Verbindungen, welche verhüttet werden, sind:

Rothkupfererz, (Kupferoxydul)
Kupferlasur und Malachit, (basisch kohlensaures Kupferoxyd) und
der Phosphorochalcit ($3CuOPO^5 + 3CuOHO$).

Die natürlichen Schwefelverbindungen, aus denen das Kupfer gewonnen wird, enthalten neben Schwefelkupfer meist noch viele andere Schwefel- und Arsenverbindungen, in mehr oder minder grosser Menge und sind wie z. B. in den mansfeldschen Kupferschiefern auch noch von viel kohlensaurem Kalk, Gips, Thon etc. begleitet. Man bezeichnet die Schwefelkupferverbindungen nach ihrer mineralogischen und chemischen Beschaffenheit als:

Kupferglanz (Cu^2S)
Kupferkies ($CuS + xFeS$)
Buntkupfererz ($Cu^2S + xFeS$) und
Fahlerz (eine Verbindung von Schwefelarsen und -Antimon mit Schwefelkupfer und kleineren Mengen andrer Schwefelmetalle).

Bei allen Untersuchungen der Kupfererze tritt die Frage nach deren Kupfergehalt in den Vordergrund; erst in zweiter Linie kann die Ermittelung ihres Schwefel, Arsen- oder Phosphorsäuregehalts zur Geltung kommen.

Da auch manche Kupfererze etwas Silber, ja selbst Spuren von Gold enthalten, so wird auch zuweilen eine Silberbestimmung erforderlich werden. Die Bestimmung der anderen, das Kupfer begleitenden, Metalle ist dagegen meistentheils entbehrlich.

Enthält das kupferhaltige Erz nur oxydische Kupferverbindungen, so bestimmt man in einer fein geriebenen und gewogenen Probe desselben das Kupfer sehr einfach in folgender Weise.

Man übergiesst die Erzprobe mit ziemlich starker Salzsäure und erwärmt so lange, bis fast alles, einen unbedeutenden weissen Rückstand (Kieselerde und Thon) ausgenommen, gelöst ist. Darauf wird filtrirt. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Natron zur Abstumpfung der Säure versetzt, und dann schwefligsaures Natron zugefügt. Man kocht nun so lange, bis fast alles Eisen zu Chlorür reducirt ist; lässt erkalten, setzt noch etwas schwefligsaures Natron hinzu und fällt durch Rhodankalium alles Kupfer als Kupferrhodanür aus.

Nach gutem Absitzen wird filtrirt, der Rückstand auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis er mit Ferridcyankaliumlösung (rothem Blutlaugensalz) keine Blaufärbung mehr erzeugt. Dar-

auf wird das Kupferrhodanür vom Filter in Aetzkalilösung gebracht, gekocht und das abgeschiedene Kupferoxydul filtrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis eine Filtratprobe Eisenchloridlösung nicht mehr röthet. Das Kupferoxydul wird dann in schwefelsaure Eisenoxydlösung gebracht und so das Kupfer nach § 19 ermittelt.

Noch kürzer kann man in folgender Weise verfahren: Man löst das Erz, sofern es Blei enthält, nicht in Salzsäure, sondern in Schwefelsäure, filtrirt das Bleisulfat ab, stumpft mit Ammoniak die freie Säure etwas ab, fügt so viel mit Salmiak versetzte Zinnchlorürlösung hinzu, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit angesäuerter Rhodankaliumlösung keine Rothfärbung mehr hervorbringt und fällt durch Iodkalium alles Kupfer als Cu^2I aus. Indem man letzteres so lange mit Salmiaklösung auswäscht, bis das Durchlaufende Chamäleonlösung nicht mehr entfärbt, und dann mit überschüssigem schwefelsauren Eisenoxyd bis zur gänzlichen Vertreibung allen Iods kocht, kann man in der erkalteten Flüssigkeit das Kupfer durch Chamäleon nach § 19 bestimmen.

War Silber zugegen, so befindet sich dieses, wenn vor dem Filtriren des Bleisulfats etwas Salzsäure zugesetzt wurde, im unlöslichen Rückstande. Man erwärmt diesen mit Salpetersäure; übersättigt mit Ammon und filtrirt. Aus dem ammoniakalischen Filtrat fällt man durch Schwefelwasserstoff das Silber als AgS aus, löst es in chlorfreier Salpetersäure und bestimmt das Silber nach § 42.

Enthalten die oxydischen Kupfererze kein Blei, so kann man ebenso gut Salzsäure anstatt Schwefelsäure zur Auflösung anwenden; bei Anwesenheit von Silber ist aber die Auflösung in SO^3 mit Zusatz von etwas Salzsäure geeigneter, weil Chlorsilber in den Chloriden und in freier Salzsäure merklich löslich ist. Soll im Phosphorochalzit auch die Phosphorsäure bestimmt werden, so löst man in Salzsäure, fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Kupfer nebst den Metallen der 5. und 6. Gruppe aus, und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit etwas Eisenchlorid und kohlensaurem Natron (um die freie Säure abzustumpfen), übersättigt dann kochend mit essigsaurem Natron, und fällt alle Phosphorsäure nebst Eisenoxyd aus. Man kann nun entweder den abfiltrirten Niederschlag in Salzsäure lösen, die Lösung mit Weinsäure versetzen und mit Ammon übersättigen, (wobei keine Fällung eintreten darf sonst fehlt es an Weinsäure), und hierauf durch Bittersalz alle Phosphorsäure ausfällen und nach § 45 mittelst Uran bestimmen; oder durch Kali nach der in § 45 beschriebenen Weise die Phosphorsäure vom Eisenoxyd trennen und dann im Filtrat titriren.

Bei der Bestimmung des Kupfers in schwefelhaltigen

Erzen kann man sehr ähnlich verfahren; nur müssen dieselben durch Aufschliessung mit 5 Theilen chlorsaurem Kali, 4 Theilen kohlensaurem Natron und 3 Theilen Kochsalz erst in Oxyde übergeführt werden.

Man mengt also eine gewogene fein geriebene Probe des Erzes mit 5 Theilen $KOClO^5$, 4 Theilen $NaOCO^2$ und 3 Theilen NaCl in einem Porzellantiegel gut durch einander; erhitzt langsam zum Glühen, und sobald die Masse ohne Schäumen fliesst, lässt man erkalten. Sollte die Aufschliessung nicht gänzlich erfolgen, so kann man während des Schmelzens ein paar Körnchen chlorsaures Kali hinzufügen. Die Schmelze kann dann entweder erst mit kochendem Wasser ausgewaschen und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt werden, oder man löst die ganze Masse in Salzsäure, kocht, bis fast alles mit Ausnahme eines unbedeutenden weissen Rückstandes aufgelöst ist; setzt zur Entfernung von Blei noch etwas schwefelsaures Natron hinzu, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Kupfer als Iodür oder Rhodanür, wie eben erörtert wurde. War Silber zugegen, so befindet es sich auch hier wieder im Rückstande, den man mit Salpetersäure und Ammoniak etc., wie bereits beschrieben, behandeln und bestimmen kann.

Die Aufschliessung des Erzes mit der Salzmischung geht in 10 Minuten sehr vollständig von Statten und gewährt der sonst üblichen Methode der Aufschliessung mit Königswasser gegenüber durch Geruchlosigkeit und totale und rasche Zersetzung besondere Vortheile. Man achte nur darauf, dass man das Verhältniss der Salzgemische 5:4:3, welches nicht dasselbe, wie zu der Oxydation des Schwefelkieses ist, möglichst festhalte; weil, wie ich fand, gerade diese Mischung die vollständigste Zersetzung herbeiführt, ohne eine explosionsartige Gasentwickelung zu veranlassen. Wie Fahlerz zu behandeln, davon ist in § 91 die Rede.

§ 89.

Zinnerze.

Die Analyse der Zinnerze ist, da sie nur auf die Ermittelung des Zinngehaltes abzielt, ziemlich einfach. Man mengt das geriebene Mineral mit seinem 6fachen Gewicht einer Mischung von gleichen Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron und Schwefelblumen, und erhitzt das Ganze in einem bedeckten Porzellantiegel zum Schmelzen. Sobald aller freier Schwefel verbrannt ist, wird erkalten gelassen und die Schmelze in heissem Wasser gelöst. War das Zinnerz sehr rein, wie dies bei dem Stromzinn der Fall ist, so löst sich fast alles auf. Jedenfalls

muss aber filtrirt werden. Das Filtrat enthält alles Zinn als Zinnsulfidschwefelnatrium. Man kocht dasselbe mit Brom oder Bleichnatron, um den grössten Theil des Schwefels zu oxydiren, setzt dann etwas Schwefelammonium zu und säuert hierauf mit Salzsäure an (wodurch das Zinnsulfid nebst freiem Schwefel niedergeschlagen wird) und filtrirt. Den Niederschlag auf dem Filter wäscht man erst mit Salmiaklösung, dann mit Schwefelkohlenstoff aus, um den freien Schwefel möglichst zu entfernen. Den Schwefelkohlenstoff lässt man auf dem Filter möglichst verdunsten und bestimmt dann das Zinnsulfid durch Auflösen in Eisenchlorid nach § 27. Sollte das Zinnerz wägbare Mengen von Antimon und Arsen enthalten haben, so muss die Trennung dieser drei Körper in den Schwefelverbindungen nach § 55 vorgenommen werden.

§ 90.

Zinnober.

Der Zinnober ist, wie bekannt, eine Verbindung von Schwefel mit Quecksilber und dient zur Gewinnung des flüssigen Metalles. Bei der Analyse desselben ist natürlich das Hauptaugenmerk auf seinen Quecksilbergehalt zu richten; eine Bestimmung des Schwefels wird hierbei weniger von Wichtigkeit sein.

Um das Quecksilber im Zinnober in Lösung zu erhalten, muss selbstverständlich die Verbindung oxydirt werden. Dies kann nun aber hier nicht nach der sonst so brauchbaren trocknen Methode (Schmelzen mit Salpeter etc.) geschehen, weil sonst das Quecksilber sich verflüchtigen würde; sondern man muss dazu eines der bald zu beschreibenden Verfahren auf nassem Wege anwenden.

Die Oxydation des fein zerriebenen Materials geht ziemlich leicht von Statten, wenn man dasselbe mit starker Salzsäure übergiesst und zeitweise einige Körnchen chlorsaures Kali zufügt; es gelingt so sehr häufig, dass nicht blos alles Quecksilber, sondern auch der Schwefel so vollständig oxydirt werden, dass Alles gelöst wird.

Ein ebenso gutes und ziemliches geruchloses Verfahren der Oxydation des Schwefelquecksilbers besteht darin, dass man dasselbe mit ziemlich concentrirter Kalilauge längere Zeit auf etwa 80 C. erwärmt und dann Chlor einleitet. Statt des Chlors kann man sich aber ebensogut und bequemer einer Bromflüssigkeit bedienen, welche man almählig zu der warmen kalischen Flüssigkeit zusetzt. Sobald auf diese Weise alles oxydirt ist, säuert man mit Salzsäure an, bis alles Quecksilber gelöst, filtrirt, und versetzt

so lange mit schwefligsaurem Natron, bis die Flüssigkeit nach schwefliger Säure riecht. Darauf fügt man Eisenvitriollösung hinzu, übersättigt mit Natron, säuert nach einigen Minuten mit Schwefelsäure an, wobei alles Quecksilber als Chlorür oder Bromür ungelöst zurückbleibt, filtrirt, wäscht den Rückstand mit salzsaurem Wasser so lange aus, bis er rein weiss geworden ist, und bestimmt darin das Quecksilber iodometrisch nach § 36.

Will man auch den Schwefel ermitteln, so hat man nur nöthig, die kalische bromirte Lösung vom Quecksilberoxyd Niederschlage abzufiltriren, dann mit Salzsäure anzusäuern und mit Chlorbaryum oder Chlorstrontiumlösung die gebildete Schwefelsäure auszufällen und nach § 12 zu bestimmen.

§ 91.

Bestimmung des Arsens und Antimons in geschwefelten Erzen.

Arsen und Antimon kommen in den natürlichen Schwefelmetallen sehr häufig vor. Namentlich ist das Arsen im Fahlerz und fast in jedem Schwefelkiese, Kupferkiese, Bleiglanz, Zinkblende in grösseren oder kleineren Mengen enthalten.

Es kann nun unter Umständen wichtig sein, den Arsen- oder Antimongehalt eines Erzes zu ermitteln; und da diese Untersuchung etwas abweichend von den gewöhnlichen Arsengehaltsbestimmungen ist, so soll sie hier beschrieben werden.

Weil Arsen und Antimon in den meisten ihrer Verbindungen in der Hitze etwas flüchtig sind, so ist auch hier, wie beim Aufschliessen des Zinnobers, das Verfahren auf nassem Wege empfehlenswerth; und zwar ist dann das im vorigen Paragraph beschriebene mittelst Aetzkali und Chlor oder Brom das zweckmässigste, weil Arsen selbst in erwärmter salzsaurer Lösung etwas verdampft. Man kann allerdings auch mit rauchender Salpetersäure aufschliessen; allein ich finde darin, wegen der lästigen Dämpfe und wegen der Bildung von unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd (wenn das Erz Blei enthielt), sowie wegen der unvollständigen Oxydation des Schwefels gerade keine besonderen Vorzüge vor dem Verfahren in alkalischer Lösung.

Nachdem das Erz aufgeschlossen worden, wird es durch Salzsäure und Weinsäure, welche man direct zur kalischen Lösung zufügt, in Lösung gebracht. Hierbei wird ein grosser Theil Blei und alles Silber abgeschieden, welche, wenn es bedeutende Mengen sind, unter diesen Umständen abzufiltriren wären. Die klare Flüssigkeit kocht man mit schwefliger Säure, um das Arsen

in AsO^3 zu verwandeln, leitet hierauf Schwefelwasserstoff ein, und fällt so Arsen, Antimon und die Metalle der 5. und 6. Gruppe aus.

Die gefällten Schwefelmetalle lässt man gut absetzen, decanthirt möglichst viel Flüssigkeit ab, übergiesst dann den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure und erwärmt; es werden so fast alle Schwefelmetalle, mit Ausnahme des Schwefelarsens und des Schwefelkupfers, gelöst. Das zurückbleibende Schwefelarsen wird darauf in $1^1/_2$fach kohlensaurem Ammon gelöst und nach § 55 weiter behandelt. War Antimon zugegen, so befindet es sich mit anderen Metallen in der salzsauren Flüssigkeit und kann von diesen nach § 60 getrennt und bestimmt werden. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, gleich von vornherein einen Niederschlag zu erhalten, welcher alles Arsen nebst wenigen anderen Metallen als Schwefelverbindung enthält. Man hat nämlich nur nöthig, die kalische Lösung recht stark mit Salzsäure anzusäuern, durch schweflige Säure zu reduciren und dann unter Erwärmung auf 50—60° einen raschen Strom HS einzuleiten; es fällt dadurch alles Arsen nebst wenig anderen Metallen, nicht aber Zinn und Antimon oder Blei, Zink, Cadmium etc. Das gefällte Schwefelarsen kann dann wieder in der vorher beschriebenen Weise ermittelt werden.

Ist wie im Fahlerz Arsen neben viel Kupfer zu bestimmen, so kann man alles, oder den grössten Theil des Kupfers, aus der mit schwefligsaurem Natron versetzten salzsauren Lösung durch Rhodankalium ausfällen, ehe man Schwefelwasserstoff zur Abscheidung des Arsens einleitet.

§ 92.

Quantitative Analyse einiger Metalllegirungen.

a) Kupfer-Zinklegirungen.

(Messing, Tombak.)

Man behandelt die etwas ausgehämmerte oder gewalzte Legirung mit nicht zu starker Salpetersäure und erwärmt gelinde. Sollte sich nicht alles lösen und ein weisser Rückstand (Zinnoxyd) bleiben, so wird dieser abfiltrirt.

Die Lösung wird dann mit Chlorammonium versetzt und mit Ammoniak übersättigt, wobei etwa vorhanden gewesenes Blei sich fällt. Nachdem letzteres abfiltrirt, wird die Hälfte der angesäuerten Lösung nach § 19 auf ihren Kupfergehalt geprüft.

Zur Ermittelung des Zinkgehaltes der anderen Hälfte der salzsauren Lösung fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Kupfer aus, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit essigsaurem Natron, leitet wieder Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das gefällte Schwefelzink nach § 27.

b) Kupfer-Zinnlegirungen.

(Bronce, Kanonenmetall, Rothguss.)

Man oxydirt die Kupfer-Zinnlegirungen mit mässig starker Salpetersäure unter Erwärmen. Es geht hierbei das meiste Kupfer in Lösung über, während das Zinn vollständig als Oxyd ungelöst bleibt.

Nach dem Abfiltriren wird der Zinnoxydrückstand, welcher noch ziemlich bedeutende Mengen Kupfer enthalten kann, mit mehrfach-Schwefelnatrium, welchem man auch noch Schwefelblumen beimengen kann, mehrere Stunden digerirt.

Es wird auf diese Weise alles Zinn als Sulfid gelöst, während schwarzes Schwefelkupfer zurückbleibt. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit verdünnter Schwefelnatriumlösung gehörig aus, löst ihn darauf in Salpetersäure. und fügt diese Lösung der anderen, durch Salpetersäure erhaltenen, hinzu.

Die kupferhaltige Flüssigkeit wird darauf weiter nach § 19 behandelt.

Die zinnhaltige Schwefelnatriumlösung dagegen wird mit Salzsäure angesäuert, das dadurch ausgefällte Zinnsulfid abfiltrirt, und nach dem Auswaschen mit Salmiak und Schwefelkohlenstoff in eine freies Chlor nicht enthaltende Lösung von Eisenchlorid gebracht, und nach § 27 bestimmt.

Noch einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man die Legirung in Salzsäure unter Zusatz von $KOClO^5$ löst, dann mit dem gleichen Volumen 5fach verdünnter Salzsäure versetzt, kocht und heiss durch HS alles Kupfer ausfällt, welches nach dem Abfiltriren und Auflösen in Salpetersäure nach § 19 bestimmt wird. Im Filtrat wird nach Abstumpfung der freien Säure mit Ammon das Zinn durch HS als SnS^2 niedergeschlagen und nach § 27 ermittelt. Man kann auch aus der gemeinschaftlichen Lösung nach Abstumpfung der freien Säure mit Ammon beide Metalle durch HS fällen und durch Kochen des Niederschlags mit dreifach verdünnter Salzsäure Zinn von Kupfer trennen.

c) Kupfer-Zink-Nickellegirungen.

(Neusilber, Argentan.)

Nachdem die gewogene Legirung in Salpetersäure gelöst ist, wird die freie Säure durch Ammoniak etwas abgestumpft; darauf Schwefelwasserstoff eingeleitet und dadurch alles Kupfer ausgefällt. Man filtrirt, löst den Niederschlag in Salpetersäure, oder Salzsäure unter Zusatz von Brom oder chlorsaurem Kali, und bestimmt das Kupfer in dieser Lösung nach § 19.

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird mit essigsaurem Natron übersättigt, und das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Da hierbei, namentlich wenn die Lösung nicht stark essigsauer war, häufig auch etwas Schwefelnickel sich niederschlägt, so ist es erforderlich, den Niederschlag nach dem Abfiltriren nochmals in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure zu lösen, dann wieder mit essigsaurem Natron zu übersättigen, und nochmals durch Schwefelwasserstoff das Zink auszufällen.

Man filtrirt wieder und giesst beide Filtrate (welche das Nickel enthalten) zusammen. Der Schwefelzinkniederschlag wird nach § 27 weiter bestimmt.

Das noch in Lösung befindliche Nickel wird nach § 21 als Ni^2O^3 ermittelt.

d) Kupfer-Silberlegirungen.

(Silberne Geräthschaften und Silber-Münzen.)

Zur Bestimmung dieser beiden Metalle in Legirungen kann man folgenden Weg einschlagen.

Man löst eine gewogene Quantität der Legirung in Salpetersäure, verdünnt darauf mit Wasser, fügt Salzsäure hinzu, und fällt dadurch alles Silber als Chlorid aus. Wegen des besseren Absetzens des Niederschlages ist es hierbei gut, gelinde zu erwärmen und stark umzurühren.

Das Chlorsilber wird abfiltrirt, ausgewaschen, und das kupferhaltige Filtrat nach § 19 auf seinen Kupfergehalt geprüft.

Zur Ermittelung des Silbers kann man den bekannten Weg einschlagen. Man löst das Chlorsilber in Ammoniak, fällt es daraus durch Schwefelammonium als AgS, welches man nach dem Auswaschen in chlorfreier Salpetersäure löst und nach § 42 bestimmt.

e) Blei-Antimonlegirung.

(Lettern-Metall.)

Die für die Buchdruckerlettern angewandte Metalllegirung besteht aus Antimon und Blei, und zwar werden in der Regel 80 Gewichtstheile Blei mit 20 Gewichtstheilen Antimon zusammengeschmolzen; da mithin in diesen Legirungen viel Blei mit verhältnissmässig wenig Antimon verbunden ist, so lässt sich folgende ziemlich einfache Methode zur quantitativen Bestimmung beider anwenden.

Man übergiesst die Legirung mit ziemlich starker Salpetersäure, fügt Weinsäure hinzu und erwärmt gelinde. Die Lösung erfolgt leicht. Darauf fügt man zu der etwas verdünnten Flüssigkeit Schwefelsäure hinzu und fällt dadurch den grössten Theil des Bleies aus, filtrirt, und versetzt das Filtrat erst mit etwas Ammoniak, um die freie Säure abzustumpfen; darauf mit (gelbem) Schwefelammonium im Ueberschuss, wodurch alles Antimon gelöst bleibt, während Bleisulfid mit Schwefel gemengt sich ausscheidet.

Nach dem Abfiltriren und gehörigem Auswaschen des Bleisulfids mit Schwefelammonium versetzt man das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss.

Das dadurch gefällte Schwefelantimon wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, und darin das Antimon nach § 31 bestimmt.

Der Rückstand von Schwefelblei wird in ein Becherglas gespült, mit starker Salpetersäure erwärmt, und nach einigem Abdampfen der Inhalt des Glases zu dem vorher erhaltenen Niederschlage von schwefelsaurem Bleioxyd zugefügt. Man kocht dann mit kohlensaurem Kali, wodurch alles schwefelsaure Bleioxyd zersetzt wird, filtrirt, löst den Rückstand in gemessener Normal-Salzsäure, fügt Glaubersalz hinzu und bestimmt das Blei alkalimetrisch nach § 6.

f) Silber-Goldlegirungen.

Man schmilzt die Legirung mit ihrem dreifachen Gewichte Blei in einem Porzellantiegel, der Regulus wird nach dem Erkalten zweckmässig etwas ausgehämmert, und dann mit chlorfreier Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht erwärmt; sobald sich nichts mehr löst, wird decantirt, das zurückbleibende Metall, welches alles Gold mit etwas Silber enthält, gehörig ausgewaschen, und dann mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt.

Auf diese Weise wird alles Silber gelöst, welche Lösung man nach vorsichtigem Verdünnen zu der anderen hinzufügt.

Das zurückbleibende Gold wird getrocknet, geglüht und gewogen.

Die blei- und silberhaltige Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt, das ausgefällte Blei abfiltrirt, und im Filtrat das Silber nach § 42 bestimmt.

g) Platinlegirungen.

Das Platin wird ebenfalls, wenn auch seltener, zu Legirungen verwendet; da aber dieselben auf die verschiedenste Weise zusammengesetzt sein können, so will ich blos die Trennung des Platins von anderen Metallen der 4. und 5. Gruppe, sowie seine Bestimmung in solchen Legirungen angeben.

Man schmilzt die durch Hämmern, Walzen etc. etwas vertheilte Legirung mit ihrem vierfachen Gewicht doppelt-schwefelsauren Kalis zusammen, wodurch das Platin metallisch zurückbleibt, während die Metalle der 4. und 5. Gruppe in schwefelsaure Salze verwandelt werden. Durch Auswaschen mit heissem destillirten Wasser (schwefelsaures Bleioxyd mit basisch weinsaurem Ammoniak) trennt man das Platin von den anderen Metallen. Darauf wird es getrocknet, geglüht und gewogen.

Dieses Verfahren eignet sich auch zur Trennung des Goldes von anderen Metallen. Um diese beiden Körper von den Metallen der sechsten Gruppe (Arsen, Antimon, Zinn) zu trennen, erhitzt man dergleichen Legirungen in einem Strome von Chlorgas. Es verflüchtigen sich dadurch die Chloride von Arsen, Antimon und Zinn, während Platin und Gold metallisch zurückbleiben; oder man löst in Königswasser, sättigt die freie Säure etwas mit kohlensaurem Natron (nicht Kali oder Ammon) und fällt durch Oxalsäure erst das Gold aus. Zum Filtrat setzt man etwas Brom, um die Oxalsäure zu entfernen, und fällt aus der eingedampften Lösung durch Salmiak und 4 Vol. Alkohol das Platin aus, welches nach dem Glühen direct gewogen werden kann.

Legirungen von Gold und Platin löst man in Königswasser unter Erwärmen, und verfährt dann ebenso.

Anwendung der Maassanalyse auf die Bestimmung einiger organischen Substanzen.

§ 93.

Essigbestimmung.

Der im Handel vorkommende Essig sowohl, als auch die reine Essigsäure können acidimetrisch sehr leicht auf ihren Säuregehalt geprüft werden. Bei der Untersuchung dieser Substanzen muss jedoch eine qualitative Prüfung erst darüber Aufschluss geben, ob dieselben nicht noch andere Säuren, wie Schwefelsäure etc., enthalten, wenn die Titrirung nur die Essigsäure quantitativ ermitteln soll.

Die Bestimmung wird am genauesten in folgender Weise ausgeführt.

Eine gemessene oder gewogene Quantität der Substanz wird in ein Becherglas gebracht, etwas Lakmustinctur zugefügt, und dann so viel $^1/_2$-Normal-Ammonlösung aus einer Quetschhahnbürette zutitrirt, bis die zu prüfende Lösung sich eben blau färbt. Man liest darauf die verbrauchte Ammonmenge an der Bürette ab und kann daraus die Menge der gefundenen wasserfreien Essigsäure berechnen; indem jedes CC. $^1/_2$-Normal-Ammon 30 Mgrm. $C^4H^4O^4$ entspricht.

Für den Techniker genügt es, in der Regel, zu wissen, wie viel Gewichtstheile kohlensauren Kalis von einer bestimmten Quantität Essig gesättigt werden, was jedoch keinesfalls so genaue Resultate als die Aetzkalititrirung geben kann, weil verdünnte oder fast gesättigte Essigsäure das kohlensaure Alkali kaum angreift.

Da manche Essige, wie Weinessig, Bieressig etc., schon an sich gefärbt sind, so ist für diese die Erkennung der überschrittenen Sättigung durch Lakmustinctur nicht möglich; man wendet desshalb in solchen Fällen am besten Curkuma- oder auch Lakmuspapier an; sobald ersteres sich bräunt oder rothes Lakmuspapier eben blau wird, ist die Titrirung als beendigt anzusehen.

Ist ein Essig so stark gefärbt, dass auch durch Lakmuspapier die Endreaction schwer zu erkennen ist, so versetze man denselben mit einer gewogenen Quantität kohlensaurem Kalk*) und erwärme dabei erst ganz gelinde, bis die Kohlensäureentwickelung

*) Derselbe kann am besten durch Glühen von oxalsaurem Kalk dargestellt werden.

nachlässt, und dann bis zum beginnenden Sieden. Sobald nach dem Erkalten die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, wird filtrirt, der Niederschlag von überschüssigem kohlensauren Kalk etwas ausgewaschen, bis er weniger gefärbt erscheint, und darauf in einer gemessenen Menge Normal-Salpetersäure gelöst und nach § 6 dann die Menge des Kalks bestimmt. Zieht man letztere von der im gewogenen kohlensauren Kalk enthaltenen ab, so gibt der Rest diejenige Quantität kohlensauren Kalk, welche zur Sättigung des angewandten Essigs erforderlich war.

Noch besser ist es, statt kohlensaurem Kalk Barytwasser im Ueberschuss zuzusetzen und zu erwärmen, darauf den noch freien Aetzbaryt durch Kohlensäure auszufällen und zu filtriren. Im Filtrat bestimmt man die Menge des Baryts, welcher als essigsaures Salz gelöst ist, am besten durch Fällen mit chromsaurem Kali. Man kann auch mittelst Phosphorsäure alle Essigsäure in 2 Destillationen abdestilliren und dann alkalimetrisch bestimmen. Dieses Verfahren ist nach Fresenius auch für die Ermittelung der Säure in essigsauren Salzen sehr geeignet und gibt ganz vorzügliche Resultate. (vgl. § 13)

§ 94.

Weinsäure und Weinstein.

Die Weinsäure sowohl als deren saure Salze lassen sich mit grosser Genauigkeit quantitativ durch Maassanalyse bestimmen; vorausgesetzt, dass neben der Weinsäure nicht noch andere freie Säuren, welche Lakmustinctur röthen, zugegen sind.

Die krystallisirte Weinsteinsäure, welche nach der Formel

$$C^4H^2O^5HO \text{ oder } C^8H^4O^{10}+2HO$$

zusammengesetzt ist, sättigt ein Aequivalent Kali*), so dass je

*) Es sei bei dieser Gelegenheit auf den sehr interessanten Aufsatz von Mohr: „Ueber die Basicität der Säuren (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1870, 10. Heft, S. 555) aufmerksam gemacht. Mohr weist darin nach, dass alle Säuren mit Ausnahme der dreibasischen Phosphorsäure als einbasisch betrachtet werden könnten; insofern keine wasserfreien sauren Salze existiren. Auf eine Anfrage meinerseits an Mohr, welche Stellung er dem sauren chromsauren Kali gebe, wurde mir die Antwort, dass dieses keine freie Säure enthalte, indem es auf Iodkalium unwirksam ist. Ich halte die Mohr'sche Ansicht entschieden für richtig; nur möchte ich den Zusatz machen, dass die unhydratischen metallischen Säuren die Eigenschaft haben, sich mit wasserfreien neutralen Salzen zu verbinden; was bei den hydratischen ametallischen Säuren nicht der Fall ist. Weinstein ist

75 Gewichtstheile der ersteren 47 Gewichtstheilen KO entsprechen.

Man verfährt zur Bestimmung der Weinsäure folgendermaassen:

Eine gewogene Menge der Säure wird unter gelindem Erwärmen in destillirtem Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit etwas Lakmustinctur versetzt und dazu so viel Normal-Kali titrirt, bis die Blaufärbung eintritt. Aus der verbrauchten Kalimenge berechnet sich die der Weinsäure, wie oben angegeben.

Sollte sich während des Titrirens ein Niederschlag von doppelt-weinsaurem Kali bilden, so war die Lösung nicht warm oder verdünnt genug. Man erhitze daher stärker, wodurch sowohl die Lösung des sauren Salzes, als auch dessen weitere Zersetzung durch Kali befördert wird. Will man diesem Uebelstande vorbeugen, so wende man statt Normal-Kali Normal-Natronlösung an. Es entspricht von letzterer ebenfalls 1 Aequivalent NaO 1 Aequivalent Weinsäure.

$$C^4H^2O^5HO.$$

Auch kann man irgend eine titrirte Lösung von annähernd normaler Stärke benutzen.

Zur Bestimmung des Weinsäuregehaltes im Weinstein ($KO + C^8H^4O^{10} + HO$) kann in ganz ähnlicher Weise verfahren werden. Das gewogene Salz wird in heissem destillirten Wasser gelöst, mit Lakmus gefärbt und dann durch Normal-Natronlösung bis zur blauen Farbe titrirt. Da jedoch die Zersetzung des Weinsteins durch Natron unter Bildung von Seignettesalz nach folgender Gleichung

$$(HO, KO + C^8H^4O^{10}) + NaO = (KONaO)C^8H^4O^{10} + HO$$

vor sich geht, also durch das Alkali nur die Hälfte der im Weinstein enthaltenen Säure neutralisirt wird, so entspricht hier schon 1 Aequivalent NaO oder 31 Gewichtstheile zwei Aequivalenten oder 150 Gewichtstheilen krystallisirter Weinsäure ($C^8H^4O^{10}2HO$) im Weinstein.

Der rohe Weinstein enthält in der Regel Verunreinigungen von Kalk, welche ihn in heissem Wasser nicht ganz vollständig löslich machen; indess beeinträchtigt dies die Genauigkeit der

---

in der That ein saures Salz, aber die Weinsäure ist deshalb nicht zweibasisch; denn der Weinstein enthält Wasser an Stelle von Base und kann ebenso gut $KOC^4H^2O^5 + HOC^4H^2O^5$ geschrieben werden, anstatt hierbei die doppelte Formel $C^8H^4O^{10}KOHO$ anzunehmen.

Im Uebrigen verweise ich nochmals auf die erwähnte interessante Abhandlung, worin auch über die Citronensäure Aufschluss gegeben ist.

Bestimmung nicht, weil der doppelt-weinsaure Kalk von Alkalien in gleicher Weise, wie das doppelt-weinsaure Kali zersetzt wird.

Häufig ist die Weinsteinlösung farbstoffhaltig, und nach vollendeter Sättigung grün gefärbt. Da diese Färbung sehr scharf sichtbar wird, sobald die Titrirung beendigt ist, vorher aber die Lösung roth erscheint, so kann man bei rohem Weinstein, welcher viel Farbstoff enthält, oft die Lakmustinctur ganz entbehren, und einfach bis zum Auftreten der grünen Farbe titriren, oder, wenn man dies nicht will, Lakmuspapier zur Erkennung der Endreaction benutzen.

Auch bei der Bestimmung des Weinsteins ist es erforderlich, die zu untersuchende Flüssigkeit heiss zu titriren. Die Resultate fallen bei guter Ausführung ganz befriedigend aus.

Soll der Kalkgehalt des Weinsteins ermittelt werden, so ist es am einfachsten, folgendermaassen zu verfahren: Der Weinstein wird in Salzsäure gelöst, dann die Lösung mit oxalsaurem Ammon übersättigt und gekocht. Nach einigem Absetzen wird der Niederschlag von oxalsaurem Kalk abfiltrirt, letzterer mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen und dann nach § 18 oxydimetrisch bestimmt.

§ 95.

Harnuntersuchung.

Der Harn enthält eine sehr grosse Anzahl sowohl organischer, als unorganischer Substanzen, jedoch meist in sehr kleinen Mengen, und deshalb werden in der Regel nur seine drei wichtigsten Bestandtheile: Harnstoff, Kochsalz und Phosphorsäure quantitativ ermittelt. Da es indess bei einigen Krankheiten, namentlich bei der Zucker-Harnruhr, von Wichtigkeit ist, den durch sie im Organismus hervorgebrachten und im Harn sich ausscheidenden Traubenzucker zu ermitteln, so soll auch die Bestimmung des letzteren eingehender beschrieben werden.

1) Die Chlorbestimmung der im Harn enthaltenen Chlormetalle (hauptsächlich Chlornatrium), kann nicht durch Silberlösung geschehen, weil die organischen Substanzen und der Phosphorsäuregehalt des Harns die Erkennung der Endreaction stören. Dagegen ist das von Liebig entdeckte Verfahren, welches auf dem ungleichen Verhalten von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen zu Harnstoff beruht*), das einfachste und bis

*) Quecksilberoxydsalze bilden mit Harnstoff weisse Niederschläge, Quecksilberchlorid nicht. Da aber in einer Lösung von Chlormetall bei

jetzt wohl auch zuverlässigste Mittel zu Kochsalzbestimmung im Harn.

Zur Ausführung dieses Verfahrens bedarf man einer normirten, möglichst neutralen Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Dieselbe wird am besten nach der zuerst von Dragendorff beschriebenen Methode angefertigt.

Eine gewogene Quantität reinen Quecksilberchlorids (Sublimat) wird in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Kalilauge versetzt, der Niederschlag von Quecksilberoxyd nach dem Auswaschen durch Decantiren und Filtriren in wenig chlorfreier Salpetersäure gelöst, und diese Lösung bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Darauf wird die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen gebracht und folgendermaassen normirt:

20 Cubikcentimeter einer Kochsalzprobelösung werden mit 3 Cubikcentimeter einer Harnstofflösung, welche in 100 Cubikcentimetern 3 bis 4 Grm. Harnstoff enthält, versetzt, in einen Kolben gebracht. Darauf wird die in einer Ausgussbürette befindliche Quecksilberlösung zutitrirt, wobei beim jedesmaligen Einfallen des Tropfens ein durch Umschütteln leicht verschwindender, weisser Niederschlag von salpetersaurem Quecksilberoxydharnstoff entsteht. Sobald dieser Niederschlag nicht mehr verschwindet, ist die Analyse beendet, und es kann mithin der Wirkungswerth der Quecksilberlösung auf Chlor berechnet werden.

Mit Hülfe einer solchen probirten Quecksilberlösung wird das Chlor im Harn, welcher schon selbst Harnstoff enthält, quantitativ ermittelt, indem man zu einer gemessenen Quantität wiederum so viel Quecksilberprobelösung zutitrirt, bis der characteristische weisse Niederschlag von salpetersaurem Harnstoffquecksilberoxyd nicht mehr verschwindet.

2) Die Bestimmung des Harnstoffes wird in ganz ähnlicher Weise, als die Chlorbestimmung, nach Liebig ausgeführt.

Eine gleiche Menge Harn, als die, welche zur Chlorbestimmung diente, wird zur Entfernung der darin enthaltenen Phosphorsäure mit Barytwasser geschüttelt und dann durch Kohlensäureeinleiten das freie Barythydrat gefällt. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit Quecksilberprobelösung bis zum Eintritt der Trübung vorsichtig titrirt und die dazu verbrauchte Quecksilbermenge notirt. Dann wird weiter Quecksilberlösung hinzugefügt, bis man die dadurch entstehende Fällung eben noch erkennen kann; sobald dies schwierig wird, bringt man einige Tropfen der

---

Zusatz eines Quecksilberoxydsalzes stets Chlorid entsteht, so kann der weisse Niederschlag erst dann eintreten, wenn alles Chlor des Chlormetalls an Quecksilber gebunden ist, und überschüssiges Quecksilberoxydsalz zugesetzt wird.

Flüssigkeit auf einem Uhrglase mit 1—2 Tropfen einer verdünnten (chlorfreien) Lösung von kohlensaurem Natron zusammen; sobald hierdurch eine röthliche Fällung entsteht, ist die Titrirung als beendigt anzusehen, ist dies nicht der Fall, so wird der Inhalt des Uhrglases wieder zur Untersuchungsflüssigkeit zurückgespült.

War die Quecksilberprobelösung mit einer Flüssigkeit, welche eine bekannte, gewogene Menge Harnstoff (am besten 4 Grm. Harnstoff in 100 Cub.-Cent. destillirtem Wasser) enthält, in gleicher Weise verglichen worden, so ergibt die zur Harnanalyse verbrauchte Quecksilbermenge, nach Abzug der bis zum Eintritt der Fällung erforderlichen, den Harnstoff-Gehalt.

3) Die im Harn enthaltene Phosphorsäure wird am einfachsten in dem durch Fällen derselben mittelst ammoniakalischer Bittersalzlösung, nach zwölfstündigem Absetzen erhaltenen, abfiltrirten Niederschlage nach § 47 bestimmt.

4) Der Harnzucker, sowie überhaupt der Traubenzucker, lässt sich mittelst einer alkalischen weinsauren Kupferlösung ermitteln.

Die Darstellung dieser Kupferlösung geschieht am einfachsten folgendermaassen: 5 Grm. reinen Kupfervitriols werden in 30 CC. heissem Wasser gelöst, zur Lösung 25 Grm. reines Seignettesalz hinzugefügt, und dann mit so viel Aetznatronlauge versetzt, bis die Kupferlösung klar, tiefblau und stark alkalisch ist. Diese Lösung darf sich im Sieden nicht verändern.

Zu dieser Flüssigkeit wird eine gemessene Quantität Harn (50 Cub.-Cm.) hinzugesetzt, und die Kupferlösung zum Sieden erhitzt. Sobald der durch den im Harn enthaltenen Traubenzucker hervorgebrachte Niederschlag von Kupferoxydul rein roth geworden ist, wird das Sieden unterbrochen und absetzen gelassen. Darauf wird heiss filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit heissem destillirten Wasser etwas ausgewaschen, alsdann in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (durch Auflösen von gefälltem reinen Eisenoxyd in Schwefelsäure dargestellt) gespült, und nach § 19 die Menge des Kupfers bestimmt.

Da 1 Aequivalent Traubenzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ 10 Aequivalente CuO zu Oxydul reducirt, also 5 Aequivalente Cu^2O bildet, so ergibt die gefundene Menge des Kupferoxyduls die entsprechende des Traubenzuckers nach der Gleichung

$$\text{Kupferoxydul} \times 0{,}504 = \text{Traubenzucker}.$$

Enthält der Harn viel Harnsäure, so versetzt man ihn erst mit Bleiessig (basisch-essigsaurem Bleioxyd), filtrirt und behandelt das Filtrat in gleicher Weise mit Kupferlösung. Die Zuckerbestimmung kann auch mittelst des Polarisationsinstrumentes ausgeführt werden. Wie Harn- oder Traubenzucker durch Kupfer-

probelösung sich direct titriren lässt, ist im folgenden Paragraph beschrieben.

§ 96.

Zucker-Bestimmung.

Wir haben im vorigen § gesehen, dass sich Harnzucker oder Traubenzucker durch eine alkalische Kupferlösung bestimmen lässt. Diese Ermittelung ist auch für Rohr- und Milchzucker anwendbar, wenn sie vorher durch Einwirkung starker Säuren in Traubenzucker umgewandelt wurden. Wiewohl die Zucker-Bestimmung in den Zuckerfabriken sehr bequem mit Hilfe des Polarisationsinstrumentes ausgeführt wird, so ist doch bei gefärbten Zuckerlösungen (Syrupen, Melassen etc.) das optische Verfahren, wie Landolt in seiner schönen Arbeit über Zuckeruntersuchungen gezeigt hat, minder genau, als die Titrirung der invertirten (in Traubenzucker umgewandelten) Lösung mit Kupferprobeflüssigkeit.

Die Darstellung der alkalischen Probekupferlösung, sowie überhaupt die Innehaltung gewisser Verdünnungsgrenzen ist jedoch hierbei von besonderem Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate. Die Kupferlösung stellt man in der Regel nur so stark, dass 10 CC. derselben 0,1 Grm. Traubenzucker entsprechen; die zuckerhaltige Flüssigkeit dagegen muss so verdünnt werden, dass sie nicht mehr als $^1/_2$ Procent Zucker enthält. Bei Einhaltung dieser Verhältnisse liefert die Methode ganz vorzügliche Resultate, was bei concentrirteren Lösungen nicht der Fall ist.

Damit je 10 CC. Kupferlösung genau 100 Mgrm. Traubenzucker entsprechen, bereitet man dieselbe in folgender Weise.

Man wägt genau 69,278 Grm. reinen gut krystallisirten Kupfervitriol ab und löst diese Menge unter Zusatz von ein paar Tropfen reiner Schwefelsäure in 400—450 CC. destillirtem Wasser durch Erwärmen auf. Diese Flüssigkeit bringt man in einen Literkolben und löst darin noch 200 Grm. reine Weinsteinsäure; übersättigt dann das Ganze mit concentrirter Natronlauge, bis alles klar gelöst ist, und füllt schliesslich das Litergefäss bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Die so erhaltene Kupferlösung wird in einer, vor Licht durch eine Papphülle geschützten und mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt. Je 10 CC. derselben müssen genau 100 Mgrm. Traubenzucker bestimmen, wovon man sich durch folgende Prüfung überzeugt.

Man wägt genau 0,950 Grm. zerriebenen und bei 100° getrockneten reinen Zucker (weissen Candis) ab; löst in

50—60 CC. Wasser, fügt 10 CC. ziemlich starke reine Salzsäure hinzu und erwärmt das Ganze eine halbe Stunde im Wasserbade auf 70—80° C., wobei man das verdampfende Wasser zeitweise ersetzt. Darauf neutralisirt man die Flüssigkeit nahezu mit kohlensaurem Natron und verdünnt sie so weit, dass ihr Gesammtvolumen genau 200 CC. beträgt. Es enthält dann jedes CC. genau 5 Mgrm. Traubenzucker, da 950 Mgrm. Rohrzucker 1000 Mgrm. Traubenzucker entsprechen.

Mit dieser Flüssigkeit füllt man eine in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ CC. getheilte Quetschhahnbürette.

Nach diesen Vorbereitungen macht man erst eine Prüfung der Kupferlösung auf ihre Haltbarkeit in der Siedehitze. Man kocht also einige Minuten lang 10 oder 20 CC. der Probelösung, wobei sie sich nicht trüben darf. Dies geschieht bei frisch bereiteten Lösungen auch fast nie, wogegen längere Zeit aufbewahrte und namentlich vor Licht ungeschützte alkalische Kupferlösungen beim Kochen häufig Kupferoxydul abscheiden. In solchem Falle muss die Kupferlösung frisch bereitet werden. Hat sich dagegen dieselbe als haltbar erwiesen, so ist sie zu den Titrirungen geeignet.

Man bringt nun genau 10 oder 20 CC. der Kupferlösung in ein Becherglas, fügt noch 40—50 CC. verdünnte Natronlauge hinzu, erwärmt bis auf 70°, und lässt alsdann unter weiterem Erwärmen allmählig die invertirte Zuckerlösung aus der Bürette zufliessen. Man gewahrt dabei jedesmal eine Trübung, und je mehr man zusetzt, desto rascher setzt sich der Niederschlag, der allmählig von einer schmutzigbraunen in eine feuerrothe Farbe übergeht, ab. Sobald diese rothe Farbe des Niederschlages eintritt, unterbricht man das Erwärmen und lässt etwas absetzen. Erscheint die geklärte Flüssigkeit dann noch grünlich-blau, so muss weiter titrirt werden, wobei man wieder erwärmt; kurz, man muss so lange Zuckerlösung zusetzen, bis alles Kupfer zu Oxydul reducirt ist und die klare Flüssigkeit auch keinen Zucker enthält. Um diesen Punkt recht genau zu treffen, ist es am zweckmässigsten, nicht nach der Färbung der über dem rothen Kupferniederschlage stehenden Flüssigkeit zu gehen, weil diese nur bei ganz reinen Zuckerlösungen maassgebend wäre; sondern vielmehr die entstehende Trübung, welche die Zuckerflüssigkeit so lange mit der kupferhaltigen Lösung hervorbringt, als noch Kupferoxyd zugegen ist, als Endreaction zu benutzen.

Hierbei ist folgende Weise zu manipuliren die zweckmässigste. Sobald die Flüssigkeit nahe dem Sieden ist, mässigt man die Flamme, so dass die Flüssigkeit immer noch eine Temperatur von 80—90° C. behält, ohne aber in wirkliches Sieden zu kommen. Darauf stellt man in das Becherglas einen etwa 6 Mgrm.

breiten Glasstreifen, welcher die Stelle eines Glasstabes zum Umrühren vertritt.

Sobald nun die Flüssigkeit sich oben etwas geklärt hat, lässt man 2—3 Tropfen der Zuckerlösung an dem schief gestellten Streifen auf die Oberfläche herabgleiten und wartet, ohne umzurühren, ein paar Secunden; entsteht alsdann noch ein gelbgrünes Wölkchen, so muss weiter titrirt werden. Man rührt also um, wartet ein paar Augenblicke, bis sich die Flüssigkeit wieder oberflächlich geklärt hat, und macht den Versuch von Neuem. Sobald keine Trübung mehr entsteht, ist die Titrirung beendigt. Diese zuerst von Mohr beschriebene Weise, die Endreaction bei dieser Titrirung festzustellen, ist ganz vorzüglich, und gestattet auch mit gefärbten Zuckersäften sehr präcise Bestimmungen. Noch deutlicher ist die Erscheinung, wenn man statt eines Glasstreifens einen dünnen Porzellanstreifen von gleicher Breite anwendet, indem alsdann bei der durchscheinenden weissen Masse das Auftreten der Trübung sehr prägnant hervortritt. —

Wenn es sich bei dieser Prüfung herausstellt, dass zur Reduction von 20 CC. Kupferlösung genau 40 CC. Zuckerlösung erforderlich sind, so hat die Kupferprobeflüssigkeit die verlangte Stärke; es entspricht also jedes Cubiccentimeter derselben 10 Mgrm. Traubenzucker.

Bei der Prüfung von Syrupen auf ihren Zuckergehalt verfährt man ebenso. Man invertirt also die angewandte und verdünnte Zuckerlösung durch $^1/_2$stündiges Erwärmen im Wasserbade mit $^1/_5$ ihres Volumens reiner Salzsäure; verdünnt so weit, dass ein Cubiccentimeter voraussichtlich nicht mehr als 5 Mgrm. Traubenzucker enthält, und titrirt dann wie vorher.

Indem man so erfährt, wie viel Cubiccentimeter einer invertirten Zuckerlösung erforderlich sind, um ein bestimmtes Volumen (10, 20, 30 CC.) Kupferlösung zu reduciren, ergibt sich die Menge des Traubenzuckers, und durch Multiplication des gefundenen Traubenzuckers mit $\frac{19}{20}$ die des Rohrzuckers.

Da auch Zuckersäfte zur Analyse kommen, worin festgestellt werden soll, wie viel Zucker darin als Traubenzucker und wie viel als krystallisirbarer enthalten ist, so kann, weil Rohrzucker auf alkalische Kupferlösung nicht einwirkt, diese Frage ebenfalls durch die Kupferprobe entschieden werden. Man bestimmt nämlich in einer gewogenen Quantität des Saftes ohne vorherige Inversion die Menge des Traubenzuckers in der beschriebenen Weise; darauf invertirt man in einer gleichen Menge sämmtlichen Zucker durch Salzsäure und bestimmt von neuem den Gehalt an Traubenzucker. Die Differenz Traubenzucker von beiden Titri-

rungen mit $\frac{19}{20}$ multiplicirt, ergibt dann die Quantität des krystallisirbaren Rohrzuckers, welcher in jeder Probe enthalten war.

Schliesslich sei erwähnt, dass die Titrirung nicht umgekehrt geschehen darf und die Bestimmung des abgeschiedenen Kupferoxyduls mit schwefelsaurem Eisenoxyd und Chamäleon keinen ganz genauen Maassstab für den Zuckergehalt gibt; weil gar zu leicht etwas Kupferoxydul sich bei der Filtration höher oxydirt und so in Lösung kommt. Es scheint dies um so eher zu geschehen, je mehr unzersetztes Kupferoxyd noch in Lösung ist. Ich gebe daher der directen Titrirung, als der einfacheren und genaueren Methode, entschieden den Vorzug.

§ 97.

Guano.

Bei der Untersuchung des Guanos, wie überhaupt der meisten thierischen Düngungsmittel, hat man vorzugsweise auf den Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, weil diese beiden Stoffe lediglich den Werth des Düngers bestimmen.

Ehe man jedoch zur eigentlichen Analyse übergeht, ist es zweckmässig, auch noch den Feuchtigkeitsgehalt der Substanz zu ermitteln. Zu diesem Ende wird eine gewogene Menge Guano (jedoch mindestens 2 Grm.) im Exsicator (siehe Fig. 12, S. 181) über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis deren Gewicht constant geworden. Aus der Differenz des ursprünglichen Gewichts und dem nach dem Trocknen gefundenen, ergibt sich der Wassergehalt.

Von der getrockneten Substanz werden darauf zwei Portionen, jede von mindestens 1 Grm., abgewogen. Die eine Portion wird zur Bestimmung des Stickstoffs, die andere zu der der Phosphorsäure verwendet.

Zur Ermittelung des Stickstoffs mischt man die Probe mit ihrem vierfachen Gewicht Natronkalk, und bringt sie in eine Verbrennungsröhre, an deren zugeschmolzenem Ende sich bereits etwas Asbest und eine Schicht Oxalsäure befinden. Auf die Substanz schichtet man dann noch etwas Natronkalk.

Nachdem durch Klopfen an der horizontal gehaltenen Röhre ein Kanal für den Durchgang der Gase gebildet worden, wird sie mit einem Kugelapparat, welcher mit gemessener Normal-Salz- oder Schwefelsäure gefüllt ist, wie in § 9 beschrieben, in Verbindung gesetzt und in einem Verbrennungsofen langsam von vorn nach hinten erhitzt. Sobald man damit zu Ende gekommen und sich keine Gasblasen mehr entwickeln, wird die Spitze abgebrochen und durch Saugen an dem Kugelapparat alles in der

Röhre noch befindliche Gas in letzteren gebracht. Nach Entleerung desselben wird durch $^1/_2$-Normal-Ammon der Säureüberschuss grmessen, und dadurch das durch die Glühung der Probe mit Natronkalk erzeugte Ammoniak bestimmt. Da aber je 17 Gewichtstheile NH^3 14 Gewichtstheile Stickstoff enthalten, so ergibt sich aus der gefundenen Ammoniakmenge auch der Stickstoffgehalt der Substanz.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in der zweiten Probe geschieht am einfachsten folgendermaassen.

Man mischt dieselbe mit ihrem gleichen Gewicht Salpeter und dem doppelten an calcinirtem kohlensaurem Kalinatron. Diese Mischung wird dann in einen Porzellantiegel gebracht und vorsichtig geglüht. Sobald die Masse rein weiss geworden ist und ruhig fliesst, wird erkalten gelassen, und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Man erwärmt darauf, und filtrirt etwa ungelöst bleibenden schwefelsauren Kalk ab. Das Filtrat wird mit etwas Ammoniak zur Abstumpfung der freien Säure und mit essigsaurem Natron im Ueberschuss versetzt. Bildet sich dabei ein weisser Niederschlag (phosphorsaures Eisenoxyd), so kann man diesen, falls er sehr unbedeutend ist, unberücksichtigt lassen, ist er aber erheblicher, so muss er abfiltrirt werden. Die so erhaltene Flüssigkeit wird hierauf nach der in § 45 angegebenen Methode auf ihren Phosphorsäuregehalt titrirt.

Soll in dem Niederschlage von phosphorsaurem Eisenoxyd ebenfalls der Phosphorsäuregehalt ermittelt werden, so löst man diesen in Salzsäure, reducirt mit schwefligsaurem Natron, übersättigt mit Kali und filtrirt. Im angesäuerten Filtrate bestimmt man dann die Phosphorsäure nach § 45.

§ 98.

Gerbsäure.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Gerbsäure sind mehrere Methoden in die Oeffentlichkeit gekommen, von welchen jedoch folgende wegen ihrer grossen Einfachheit und Zuverlässigkeit am empfehlenswerthesten erscheint, um so mehr, als sie gestattet, die Gerbsäurelösung, selbst wenn sie noch andere organische Stoffe in nicht zu grosser Menge enthält, zu ermitteln. Dieses von Hammer entdeckte Verfahren beruht darauf, dass die specifischen Gewichte einer gerbstoffhaltigen Flüssigkeit vor und nach Entfernung der Gerbsäure dem Gerbsäuregehalt proportional sind. Diese Methode wird daher ohne alle Maassflüssigkeit nur mit Hilfe zweier specifischen Gewichtsbestimmungen und einer Tabelle, welche den Gerbstoffgehalt nach dem specifischen Gewicht angibt, ausgeführt.

Man verfährt dabei folgendermaassen:

Der zu bestimmende Gerbstoff wird in klare Lösung gebracht; zu diesem Zwecke werden vegetabilische Körper, wie Eichenrinde, Galläpfel etc., in welchen die darin enthaltene Gerbsäure ermittelt werden soll, fein zerschnitten und mit heissem destillirten Wasser, welches etwa das achtfache Gewicht der Substanz ausmacht, digerirt und filtrirt, der Rückstand etwas ausgewaschen, und die so erhaltene klare Lösung gewogen. Darauf bestimmt man das specifische Gewicht der Flüssigkeit mit Hilfe eines 10-Grm.-Fläschens oder auch mit einem eigens dazu construirten Gerbstoffaräometer.

Alsdann wägt man einen Theil der Lösung, und zwar mindestens eben so viel, als man zu einer specifischen Gewichtsbestimmung bedarf, in einem Glaskolben ab, und entfernt daraus den Gerbstoff durch thierische Haut. Letztere wendet man zweckmässig als Pulver (welches man durch Feilen reiner, ungegerbter Haut erhält und vor dem Versuche mit Wasser stark befeuchtet und auspresst) an. Von diesem Hautpulver wird der dritte Theil des Gewichts der gerbstoffhaltigen Substanz abgewogen.

Die so vom Gerbstoff befreite Lösung wird filtrirt und wiederum deren specifisches Gewicht bestimmt.

In folgender Tabelle ist der Gerbstoffgehalt von Lösungen von verschiedenem specifischen Gewicht, bei 15° C., angegeben.

Spec. Gewicht.	Gerbstoff-Gehalt in Gew.-%.	Spec. Gewicht.	Gerbstoff-Gehalt in Gew.-%.	Spec. Gewicht.	Gerbstoff-Gehalt in Gew.-%.
1,0004	0,1	1,0072	1,8	1,0140	3,5
1,0008	0,2	1,0076	1,9	1,0144	3,6
1,0012	0,3	1,0080	2,0	1,0148	3,7
1,0016	0,4	1,0084	2,1	1,0152	3,8
1,0020	0,5	1,0088	2,2	1,0156	3,9
1,0024	0,6	1,0092	2,3	1,0160	4,0
1,0028	0,7	1,0096	2,4	1,0164	4,1
1,0032	0,8	1,0100	2,5	1,0168	4,2
1,0036	0,9	1,0104	2,6	1,0172	4,3
1,0040	1,0	1,0108	2,7	1,0176	4,4
1,0044	1,1	1,0112	2,8	1,0180	4,5
1,0048	1,2	1,0116	2,9	1,0182	4,6
1,0052	1,3	1,0120	3,0	1,0188	4,7
1,0056	1,4	1,0124	3,1	1,0192	4,8
1,0060	1,5	1,0128	3,2	1,0196	4,9
1,0064	1,6	1,0132	3,3	1,0200	5,0
1,0068	1,7	1,0136	3,4		

Indem man den, beiden specifischen Gewichten entsprechenden Gerbstoffgehalt notirt, und den kleineren von dem grösseren abzieht, erfährt man aus der Differenz den procentischen Gerbstoffgehalt der Lösung, und kann daraus den Gerbstoffgehalt der abgewogenen Substanz berechnen.

Ist man im Besitz eines Gerbstoffaräometers, so bedarf man der Tabelle nicht, weil der dem specifischen Gewicht entsprechende procentische Gerbstoffgehalt darauf angemerkt ist. Man hat dann nur nöthig, den letzteren der durch die zwei Bestimmungen gefundenen Gerbstoffgehalte von dem ersteren abzuziehen, um denjenigen, welchen die ursprüngliche Flüssigkeit besitzt, in Gewichtsprocenten zu finden.

Anhang.

I. Tabelle

der Aequivalentezahlen der chemischen Elemente.

Aluminium	Al = 13,7	Niobium	Nb = 47
Antimon	Sb = 122,0	Osmium	Os = 99,6
Arsen	As = 75	Palladium	Od = 53,3
Baryum	Ba = 68,5	Phosphor	P = 31
Beryllium	Be = 4,7	Platin	Pt = 98,7
Blei	Pb = 103,5	Quecksilber	Hg = 100
Bor	B = 11,0	Rhodium	Rh = 52,2
Brom	Br = 80	Rhuthenium	Ru = 52,2
Cadmium	Cd = 56	Rubidium	Rb = 85,4
Cäsium	Cs = 133	Sauerstoff	O = 8
Calcium	Ca = 20	Schwefel	S = 16
Cerium	Ce = 46	Selen	Se = 39,7
Chlor	Cl = 35,5	Silber	Ag = 107,97
Chrom	Cr = 26,1	Silicium	Si = 14
Didym	Di = 47,5	(wenn Kieselerde SiO^2)	
Eisen	Fe = 28	Stickstoff	N = 14
Fluor	F = 19	Strontium	Sr = 43,8
Gold	Au = 197	Tantal	Ta = 182
Indium	In = 35,9	Tellur	Te = 64
Iod	I = 127	Thallium	Tl = 204
Iridium	Ir = 99	Thorium	Th = 57,86
Kalium	K = 39,1	Titan	Ti = 25
Kobalt	Co = 29,4	Uran	U = 60
Kohlenstoff	C = 6	Vanadium	V = 68,6
Kupfer	Cu = 31,7	Wasserstoff	H = 1
Lanthan	La = 46,4	Wismuth	Bi = 208
Lithium	Li = 7	Wolfram	W = 92
Magnesium	Mg = 12	Yttrium	Y = 30,6
Mangan	Mn = 27,5	Zink	Zn = 32,5
Molybdän	Mo = 48	Zinn	Sn = 59
Natrium	Na = 23	Zirkon	Zr = 44,8
Nickel	Ni = 29,4	(wenn Zirkonerde ZrO^2).	

II. Tabelle

der constanten Factoren (q) zur Berechnung zweier Körper durch indirecte Analyse.

Gewogen (Gewicht=G)	Gesucht	Durch Titr. gefunden. (Gew.=g)	q	(G−g) q =	Bem. üb. die Art der Analyse am Fusse der Tabelle.
KCl u. NaCl	K	NaCl	2,42857	K	I.
„	KCl	„	4,63354	KCl	
„	KO	„	2,92546	KO	
$KOSO_3$ u. $NaOSO_3$	K	$NaOSO_3$	2,42857	K	II.
„	KO	„	2,92546	KO	
„	$KOSO_3$	„	5,40993	$KOSO_3$	
„	$KOCO_2$	„	4,29192	$KOCO_2$	
$KOCO_2$ u. $NaOCO_2$	$KOCO_2$	$NaOCO_2$	4,29192	$KOCO_2$	III.
$BaOCO_2$, $CaOCO_2$	Ba	$CaOCO_2$	1,41237	Ba	
„	BaO	„	1,57731	BaO	
„	$BaOCO_2$	„	2,03092	$BaOCO_2$	
„	$BaOSO_3$	„	2,40206	$BaOSO_3$	
$SrOCO_2CaOCO_2$	Sr	$CaOCO_2$	1,84033	Sr	
„	SrO	„	2,17647	SrO	
„	$SrOCO_2$	„	3,10084	$SrOCO_2$	
„	$SrOSO_3$	„	3,85714	$SrOSO_3$	
$SrOSO_3CaOSO_3$	Sr	$CaOSO_3$	1,84033	Sr	IV.
AgCl, AgBr	Br	AgCl	1,79775	Br	V.

Bemerkungen über die Art der Analyse.

I. Die Substanz wird mit Silberprobelösung titrirt und die verbrauchten CC. auf NaCl berechnet.

II. Die wasserfreien Salze werden mit Aetzbaryt gekocht, Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat mit Normal-Salzsäure titrirt. Die dazu gebrauchten CC werden mit dem Atomgewicht von $NaOSO^3$ multiplicirt, wodurch die der Alkalität entsprechende Menge schwefelsaures Natron gefunden wird.

III. Für die Berechnung von K, KO, KCl u. $KOSO^3$ gelten genau dieselben Factoren, wie für die Chloride und Sulfate.

IV. Die Salze werden durch $KOCO^2$ in Carbonate verwandelt und die zu deren Sättigung erforderliche Normal-Säure auf $CaOSO^3$ berechnet. Die Factoren stimmen mit denen der Carbonate überein.

V. Iod wird in besonderer Portion durch Eisenchlorid bestimmt, so dass im Niederschlag von Chlor-, Iod- und Bromsilber die Menge des Iods bekannt ist. Da aber diese Fällungen mit gemessener Silberlösung vorgenommen und der Silberüberschuss im Filtrat bestimmt wird, so weiss man auch die im Niederschlage von AgIAgBr und AgCl enthaltene Silbermenge. Davon wird die dem Iod entsprechende in Abzug gebracht und der Silberrest auf Chlorsilber berechnet. Dieses wird vom Gewicht des Chlorbromsilbers (welches durch Abzug des Iodsilbers vom Gesammtgewicht erhalten wird) subtrahirt und der Rest mit dem constanten Factor φ multiplicirt, um Br zu finden.

Diese Tabelle zeigt die beachtenswerthe Thatsache, dass die Factoren, welche zur Berechnung irgend einer bestimmten Verbindung der in den vorliegenden Salzen enthaltenen Basen dienen, für alle Salze dieser Basen gleich sind. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn von dem Gesammtgewicht der beiden Salze stets das durch Titrirung berechnete Salz, welches das kleinere Atomgewicht besitzt, als Ganzes in Abzug gebracht wird, und in der Substanz nur eine Säure enthalten ist.

Es versteht sich wohl von selbst, dass durch Abzug des gefundenen Körpers vom Gesammtgewicht (G) der Substanz, auch deren übrige Bestandtheile ermittelt werden können.

III. Tabelle

des Gehaltes an wasserfreier Schwefelsäure bei verschiedenem spec. Gewicht der verdünnten Säure nach Otto.

Temperatur 15° C.

Spec. Gewicht.	Gewichts-% an wasserfr. Säure.	Spec. Gewicht.	Gewichts-% an wasserfr. Säure.	Spec. Gewicht.	Gewichts-% an wasserfr. Säure.
1,8426	81,63	1,615	57,14	1,306	32,65
1,8420	80,81	1,604	56,32	1,2976	31,83
1,8406	80,00	1,592	55,59	1,289	31,02
1,840	79,18	1,580	54,69	1,281	30,20
1,8384	78,36	1,578	53,87	1,272	29,38
1,8376	77,55	1,557	53,05	1,264	28,57
1,8356	76,73	1,545	52,20	1,256	27,75
1,834	75,91	1,534	51,42	1,2476	26,94
1,831	75,10	1,523	50,61	1,239	26,12
1,827	74,28	1,512	49,79	1,231	25,30
1,822	73,47	1,501	48,98	1,223	24,49
1,816	72,65	1,490	48,16	1,215	23,67
1,809	71,83	1,480	47,34	1,206	22,85
1,802	71,02	1,469	46,53	1,198	22,03
1,794	70,10	1,458	45,71	1,190	21,22
1,786	69,38	1,448	44,88	1,182	20,40
1,777	68,57	1,438	44,07	1,174	19,58
1,767	67,75	1,428	43,26	1,167	18,77
1,756	66,94	1,418	42,45	1,159	17,95
1,745	66,12	1,408	41,63	1,151	17,14
1,734	65,30	1,3986	40,81	1,144	16,32
1,722	64,48	1,388	40,00	1,136	15,51
1,710	63,67	1,379	39,18	1,129	14,69
1,698	62,85	1,370	38,36	1,121	13,87
1,686	62,04	1,361	37,55	1,113	13,06
1,675	61,22	1,351	36,73	1,106	12,24
1,663	60,40	1,342	35,82	1,098	11,42
1,651	59,59	1,333	35,10	1,091	10,61
1,639	58,77	1,324	34,28	1,083	9,79
1,637	57,95	1,315	33,47	1,075	8,98

VI. Tabelle

über den Gehalt an wasserfreier Salpetersäure (NO^5) bei verschiedenem spec. Gewicht der verdünnten Säure nach Ure.

Temperatur 15° C.

Spec. Gewicht.	Gew.-% an NO^5.	Spec. Gewicht.	Gew.-% an NO^5.	Spec. Gewicht.	Gew.-% an NO^5.
1,500	79,7	1,378	52,6	1,183	25,5
1,498	78,9	1,373	51,8	1,177	24,7
1,496	78,1	1,368	51,1	1,171	23,9
1,494	77,3	1,363	50,2	1,165	23,1
1,491	76,5	1,358	49,4	1,159	22,3
1,488	75,7	1,353	48,6	1,153	21,5
1,485	74,9	1,348	47,9	1,146	20,7
1,482	74,1	1,343	47,0	1,140	19,9
1,479	73,3	1,338	46,2	1,134	19,1
1,476	72,5	1,332	45,4	1,129	18,3
1,473	71,7	1,327	44,6	1,123	17,5
1,470	70,9	1,322	43,8	1,117	16,7
1,467	70,1	1,316	43,0	1,111	15,9
1,464	69,3	1,311	42,2	1,105	15,1
1,460	68,5	1,306	41,4	1,099	14,3
1,457	67,7	1,300	40,4	1,093	13,5
1,453	66,9	1,295	39,8	1,088	12,7
1,450	66,1	1,289	39,0	1,082	11,9
1,446	65,3	1,283	38,3	1,076	11,2
1,442	64,5	1,276	37,5	1,071	10,4
1,439	63,8	1,270	36,7	1,065	9,6
1,435	63,0	1,264	35,9	1,059	8,8
1,431	62,2	1,258	35,1	1,054	8,0
1,427	61,4	1,252	34,3	1,048	7,2
1,423	60,6	1,246	33,5	1,043	6,4
1,419	59,8	1,240	32,7	1,037	5,6
1,415	59,0	1,234	31,9	1,032	4,8
1,411	58,2	1,228	31,1	1,027	4,0
1,406	57,4	1,221	30,3		
1,402	56,6	1,215	29,5		
1,398	55,8	1,208	28,7		
1,394	55,0	1,202	27,9		
1,388	54,2	1,196	27,1		
1,383	53,4	1,189	26,3		

V. Tabelle

über den Gehalt an Chlorwasserstoff bei verschiedenem specifischen Gewicht der wässerigen Salzsäure nach Ure.

Temperatur 15° C.

Spec. Gewicht.	Gew.-% an HCl.	Spec. Gewicht.	Gew.-% an HCl.	Spec. Gewicht.	Gew.-% an HCl.
1,2000	40,777	1,1328	26,913	1,0637	13,049
1,1982	40,369	1,1308	26,505	1,0617	12,641
1,1964	39,961	1,1287	26,098	1,0597	12,233
1,1946	39,554	1,1267	25,690	1,0577	11,825
1,1928	39,146	1,1247	25,282	1,0557	11,418
1,1910	38,738	1,1226	24,874	1,0537	11,010
1,1893	38,330	1,1206	24,466	1,0517	10,602
1,1875	37,923	1,1185	24,058	1,0497	10,194
1,1857	37,516	1,1164	23,650	1,0477	9,786
1,1846	37,108	1,1143	23,242	1,0457	9,379
1,1822	36,700	1,1123	22,834	1,0437	8,971
1,1802	36,292	1,1102	22,426	1,0417	8,563
1,1782	35,884	1,1082	22,019	1,0397	8,155
1,1762	35,476	1,1061	21,611	1,0377	7,747
1,1741	35,068	1,1041	21,203	1,0357	7,340
1,1721	34,660	1,1020	20,796	1,0337	6,932
1,1701	34,252	1,1000	20,388	1,0318	6,524
1,1681	33,845	1,0980	19,980	1,0298	6,116
1,1661	33,437	1,0960	19,572	1,0279	5,709
1,1641	33,029	1,0939	19,165	1,0259	5,301
1,1620	32,621	1,0919	18,757	1,0239	4,893
1,1599	32,213	1,0899	18,349	1,0220	4,486
1,1578	31,805	1,0879	17,941	1,0200	4,078
1,1575	31,308	1,0859	17,534	1,0180	3,670
1,1537	30,990	1,0838	17,126	1,0160	3,262
1,1515	30,582	1,0818	16,718	1,0140	2,854
1,1494	30,174	1,0798	16,310	1,0120	2,447
1,1473	29,767	1,0778	15,902	1,0100	2,039
1,1452	29,359	1,0758	15,494	1,0080	1,631
1,1431	28,951	1,0738	15,087	1,0060	1,124
1,1410	28,544	1,0718	14,679	1,0040	0,816
1,1389	28,136	1,0697	14,271	1,0020	0,408
1,1369	27,728	1,0677	13,863		
1,1349	27,321	1,0657	13,456		

VIa. Tabelle

über den procentischen Gehalt des Ammoniakwassers an NH^3 bei verschiedenem spec. Gew. nach Otto.

Temperatur 16° C.

Spec. Gewicht.	Gew.-% an NH^3.	Spec. Gewicht.	Gew.-% an NH^3.	Spec. Gewicht.	Gew.-% an NH^3.
0,9517	12,000	0,9602	9,750	0,9692	7,375
0,9521	11,875	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9526	11,750	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9531	11,625	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9536	11,500	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9540	11,375	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9545	11,250	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9550	11,125	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9555	11,000	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9556	10,950	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9559	10,875	0,9650	8,500	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9654	8,375	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9659	8,250	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9664	8,125	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9669	8,000	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9673	7,875	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9678	7,750	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9683	7,625	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9688	7,500	0,9783	5,000

VIb. Tabelle

über den Gehalt an Ammoniak in stärkerem Ammoniakwasser nach Davy.

Spec. Gewicht.	Gew.-% an NH^3.	Spec. Gewicht.	Gew.-% an NH^3.
0,8720	32,5	0,9255	19,54
0,8875	29,25	0,9326	17,52
0,9000	26,00	0,9285	15,88
0,9054	25,37	0,9435	14,53
0,9166	22,07	0,9476	13,46

VII. Tabelle

zur Berechnung derjenigen oxydimetrischen und iodometrischen Bestimmungen, bei denen der gesuchte Körper nicht direct titrirt, sondern durch die aequivalente Eisen- oder Iodmenge ermittelt wird. Die Annäherungswerthe der Decimalzahlen sind auf $^1/_{1000}$ genau; die Angaben der zu oder abzuzählenden Promille beziehen sich auf das Resultat der Multiplication.

Abkürzungen:

o bezeichnet die Menge des von Oxydul in Oxyd übergegangenen metallischen Eisens; r bezeichnet die Menge des von Oxyd zu Oxydul reducirten metallischen Eisens; f = freies oder in Freiheit gesetzt; d = disponibel; ‰ = pro mille.

Gesucht.	Bestimmungs-Form.	Die Titrirung ergibt die aequiv. Menge von	Berechnungsformel.	Im Texte beschrieben.
FeO	FeCl	Fe	$Fe \times \frac{9}{7} = FeO$	§ 16
Fe^2O^3	FeCl	Fe	$Fe \times \frac{10}{7} = Fe^2O^3$	§ 16
C^2O^33HO	C^2O^33HO	Fe	$Fe \times \frac{9}{8} = C^2O^33HO$	§ 17
CaO	$CaOC^2O^3$	Fe	$Fe \times \frac{1}{2} = CaO$	§ 18
d.O.	MnO^2	o.Fe	$o.Fe \times \frac{1}{7} = d.O.$	§ 20
Mn	MnO^2	o.Fe	$o.Fe \times 0{,}777 = Mn.$	§ 20
Co	Co^2O^3	o.Fe	$o.Fe \times \frac{2{,}1}{2} = Co$	§ 21
Ni	Ni^2O^3	o.Fe	$o.Fe \times \frac{2{,}1}{2} = Ni$	§ 21
Pb	$PbOCrO^3$	o.Fe	$o.Fe \times 1{,}232$ oder $\times \frac{3{,}7}{3} = Pb.$	§ 24
Bi	$Bi^{0^3}2CrO^3$	o.Fe	$o.Fe \times 1{,}238$ oder $\times \frac{3{,}7}{3}$ $+ 4‰ = Bi$*)	§ 24
BaO	$BaOCrO^3$	o.Fe	$o.Fe \times 0{,}91 = BaO$	§ 24
CrO^3	CrO^3	o.Fe	$o.Fe \times 0{,}596$ oder $\times 0{,}6 - 7‰$ $= CrO^3$	§ 23
f.Cl	Cl	o.Fe	$o.Fe \times 0{,}6332$ oder $\times \frac{1{,}9}{3}$ $= f.Cl$	22

*) Wenn wie im Texte angenommen Pb = 104 ist, so stimmen die Berechnungsformeln für Blei- und Wismuth-Chromat überein.

Gesucht.	Bestimmungs-Form.	Die Titrirung ergibt die aequiv. Menge von	Berechnungsformel.	Im Texte beschrieben.
Cu	Cu^2O	r.Fe	r.Fe × 1,132 oder $\times\frac{3,4}{3}$ = Cu	§ 19
Cu	Cu^2I	r.Fe	r.Fe × 0,566 oder $\times\frac{1,7}{3}$ = Cu	§ 19
Sn	SnCl	r.Fe	r.Fe × 1,053 oder $\times\frac{2,1}{2}$ + 3‰ = Sn	§ 26
Sn	SnS^2	r.Fe	r.Fe × 0,527 oder $=\frac{2,1}{4}$ + 4‰ = Sn	§ 27
Cd	CdS	r.Fe	r.Fe × 1 = Cd	§ 27
Zn	ZnS	r.Fe	r.Fe × 0,58 = Zn	§ 27
Fe	Fe^2O^3	f.I	f.I. × 0,441 = Fe	§ 34
NO^5	o.Fe	f.I	f.I. × 0,1417 oder $\times\frac{1}{7}$ − 9‰ = NO^5	§ 35
f.Cl	f.Cl	f.I	f.I. × 0,28 = f.Cl	§ 37
f.Br	f.Br	f.I	f.I. × 0,63 = f.Br	§ 37
Hg.	Hg^2Cl	geb.I	gb.I. × 1,5748 oder $\times\frac{6,3}{4}$ = Hg	§ 36

Alphabetisches Register.

Die Zahlen verweisen auf die Seiten.

Ablesen des Flüssigkeitsstandes in volumetr. Instrumenten 11.
Acidimetrie 38.
Aequivalente, Zahlen der chemischen 233.
Aetzalkalien, Bestimmung der 26.
Alaune, Analyse der 192.
Alkalien, Bestimmung der ätzenden und kohlensauren in Gemengen 28.
Alkalien, Bestimmung der kohlensauren 26.
Alkalimetrie 26.
Ameisensäure, acidimetrische Bestimmung der freien 38.
Ammoniak, alkalimetrische Bestimmung des ätzenden und kohlensauren 26.
Ammoniak, alkalimetrische Bestimmung in Salzen 30.
Ammoniak, Bestimmung in Gegenwart der Basen der ersten beiden Gruppen 141.
Ammoniak, Bestimmung in Gegenwart der Basen anderer Gruppen 144.
Ammoniak, Darstellung von halb normal 23.
Ammoniak, Titrirung mit halb normal 26.
Ammoniak, Trennung von den Metallen der 1. Gruppe 117.
Ammoniak, Gehalt des wässerigen an NH^3 239.
Analcim, Aufschliessung von 107.
Antimonbestimmung 70.
Antimonbestimmung bei Gegenwart der Metalle der 1.—6. Gruppe 153.
Antimonbestimmung in geschwefelten Erzen 214.
Antimon, Trennung von den Metallen der 6. Gruppe 135.
Argentan, Analyse von 217.
Arsenbestimmung 70.
Arsenbestimmung bei Gegenwart der Metalle der 1.—6. Gruppe 153.
Arsenbestimmung in geschwefelten Erzen 214.
Arsenmetalle, Aufschliessung 111, 214.
Arsen, Trennung von den Metallen der 6. Gruppe 135.
Arsenigesäurebestimmung 70.
Arsenigesäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 1. Gruppe 159.
Arsensäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 1. Gruppe 159.
Arsensäure, Trennung von den Basen 163.
Aufschliessen unlöslicher Körper 106.
Ausflusspipetten 13.
Ausgussbüretten 12.
Axinit, Aufschliessung desselben 108.

Baryt, alkalimetrische Bestimmung 26 und 29.

Barytbestimmung als Chromat 61.
Barytbestimmung in Gegenwart der Basen der ersten beiden Gruppen 141.
Barytbestimmung in Gegenwart der Basen der ersten 3 Gruppen 143.
Barytbestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2., 3. u. 4. Gruppe 146.
Barytbestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Barytbestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Baryt, Trennung desselben von den Metallen der 2. Gruppe 121.
Basen, Trennung und Bestimmung derselben ohne Gruppentrennung 140.
Blei, alkalimetrische Bestimmung desselben 28.
Bleibestimmung als Chromat 60.
Bleibestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Bleibestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 153.
Blei, Trennung von den Metallen der 5. Gruppe 131.
Bleichsalze, Untersuchung der 184.
Bleiglanzanalyse 208.
Borax als Aufschliessungsmittel 110.
Borsäure als Aufschliessungsmittel 111.
Borsäurebestimmung 159.
Borsäure, Trennung von den Basen 165.
Brauneisenstein, siehe Eisenerze.
Braunsteinuntersuchung 196.
Brombestimmung in Salzen 83.
Brom, iodometrische Bestimmung des freien 80.
Bromsäuren, Bestimmung 80.
Bromsäuren, Bestimmung bei Gegenwart der Säuren der 3. Gruppe 169.
Bromsilber, Trennung von Chlorsilber 86.
Bromwasserstoff, acidimetrische Bestimmung 38.
Bromwasserstoffbestimmung bei Gegenwart der Säuren der 2. Gruppe 166.
Bronceanalyse 216.
Buntkupfererz 210.
Büretten 11.

Cadmiumbestimmung 65.
Cadmiumbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.–5. Gruppe 151.
Cadmiumbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 153.
Cadmium, Trennung von den Metallen der 5. Gruppe 131.
Chamäleonflüssigkeit, Darstellung und Normirung derselben 47.
Chlor, Bestimmung des freien oxydimetrisch 59.
Chlor, Bestimmung des freien iodometrisch 79.
Chlor, Bestimmung des gebundenen durch Silber 83 u. 89.
Chlor, Bestimmung des gebundenen als Hg^2Cl 79.
Chlor, Bestimmung im Harn 223.
Chlor, Trennung von Kieselsäure und Fluor 166.
Chlor, Trennung von den Metallen 167.
Chlorkalk 59 u. 184.
Chlormagnesia 184.
Chlornatriumprobelösung, Darstellung von 91.
Chlornatronuntersuchung 184.
Chlorsäurenbestimmung, iodometrisch 80.
Chlorsäure, Bestimmung ihres Chlorgehalts 91.
Chlorsäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 3. Gruppe 169.
Chlorsilber, Trennung von Bromsilber 86.
Chlorwasser, oxydimetrische Bestimmung 59.
Chlorwasser, iodometrische Bestimmung 79.
Chlorwasserstoffbestimmung bei Gegenwart der Säuren der 2. Gruppe 166.
Chlorwasserstoffsäure, acidimetrische Bestimmung 38.
Chlorwasserstoffsäure, Darstellung der Normal- 23.
Chromalaun, siehe Alaune.
Chromeisenstein, Aufschliessung von 111.
Chromeisensteinanalyse 194.
Chromoxydbestimmung 60.
Chromoxydbestimmung bei Gegen-

wart der Basen der 1., 2. und 3. Gruppe 143.
Chromoxydbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3. und 4. Grunppe 146.
Chromoxydbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Chromoxydbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Chromoxyd, Trennung von Thonerde 125.
Chromoxyd, Verwandlung in Chromsäure auf nassem Wege 60, 115 und 125.
Chromoxyd, Verwandlung in Chromsäure auf trocknem Wege 111 und 194.
Chromsaure Salze, Untersuchung der technisch wichtigen 195.
Chromsäure, Bestimmung der und ihrer Salze 60.
Chromsäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 1. Gruppe 159.
Chromsäure, Trennung von Chromoxyd 126.
Chromsäure, Trennung von den Basen 163.
Citronensäure, acidimetrische Bestimmung der 38.
Cochenilletinctur, Anwendung für die Sättigungsanalysen 25.
Cyanbestimmung 91.
Cyanbestimmung bei Gegenwart der Säuren der 2. Gruppe 166.
Cyan, Trennung von den Basen 92.

Einleitung, allgemeine 3.
Einleitung zu den Trennungsmethoden 103.
Einleitung zur Analyse technisch wichtiger Stoffe 175.
Eisenalaun, siehe Alaune.
Eisenbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3. und 4. Gruppe 146.
Eisenbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Eisenbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Eisenbestimmung, iodometrische 74.
Eisenbestimmung, oxydimetrische 50.
Eisenerze, Analysn der 200.
Eisen, Trennung desselben von den Metallen der 4. Gruppe 126.
Eisenoxyd, Trennung von Phosphorsäure 96.
Epidot, Aufschliessung desselben 108.
Essigbestimmung 220.
Essigsäure, Bestimmung der freien und gebundenen 42.
Exsiccator 181.

Factoren, Tabelle der constanten, für indirecte Analyse 234.
Fahlerzuntersuchung 214.
Fällungsanalysen 88.
Ferridcyanverbindungen, Bestimmung der 62.
Ferrocyanverbindungen, Bestimmung der 62.
Filtriren 19.
Fluorwasserstoffsäure, Anwendung zum Aufschliessen der Silicate 109.
Fluorwasserstoffsäure, Bestimmung als Kieselfluorkalium 38.
Fluorwasserstoffsäure, Bestimmung bei Gegenwart der Säuren der 1. Gruppe 159.
Fluorwasserstoff, Trennung von den Basen 165.

Gahnit, Aufschliessung von 110.
Galmeiuntersuchung 206.
Gerbsäurebestimmung 230.
Glaucolith, Aufschliessung desselben 108.
Glimmer, Entziehung des Alkaligehaltes 108.
Goldbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 153.
Goldbestimmung und Trennung von den Metallen der 6. Gruppe 135.
Goldlegirungen, Analyse der 218.
Granat, Aufschliessung desselben 108.
Guanoanalyse 229.
Gypsuntersuchung 186.

Harnuntersuchung 223.
Harnstoffbestimmung 224.
Harnzuckerbestimmung 224.

Hyposulfit, siehe Natron, unterschwefligsaures.

Idokras, Aufschliessung von 108.
Indicator für Sättigungsanalysen 24.
Instrumente für die Maassanalyse 11.
Iod, Bestimmung als Kupferiodür 72.
Iod, Bestimmung des freien 69.
Iod, Bestimmung des gebundenen 81.
Iodbestimmung in Salzen 83.
Ioddestillation, Apparat zur 74.
Iodlösung, Darstellung und Normirung der 66.
Iodometrie 65.
Iodsäuren, Bestimmung der 80.
Iodsäuren, Bestimmung bei Gegenwart der Säuren der 3. Gruppe 169.
Iodwasserstoffsäure, acidimetrische Bestimmung 38.
Iodwasserstoffsäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 2. Gruppe 166.

Kalibestimmung als Fluosilicat 34.
Kali, Bestimmung als schwefelsaures 33.
Kalibestimmung als Weinstein 35.
Kali, Bestimmung des ätzenden und kohlensauren 26.
Kalibestimmung in Gegenwart der Basen der ersten beiden Gruppen 141.
Kalibestimmung in Gegenwart der Basen der ersten drei und anderer Gruppen 143.
Kali, Trennung von Natron 35 und 117.
Kali, Trennung von den Metallen der ersten Gruppe 117.
Kalkbestimmung als Oxalat 53.
Kalk, Bestimmung des ätzenden und kohlensauren 27.
Kalkbestimmung in Form von $CaOCO^2$ in Salzen 29.
Kalkbestimmung in Gegenwart der Basen der 1. und 2. Gruppe 141.
Kalkbestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2. und 3. Gruppe 143.
Kalkbestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2., 3. und 4. Gruppe 146.
Kalkbestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Kalkbestimmung in Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Kalk, Trennung von den Metallen der 2. Gruppe 121.
Kanonenmetall, Analyse desselben 216.
Kesselsteinuntersuchung 186.
Kieselfluorcalcium, Darstellung von 34.
Kieselfluorwasserstoffsäure-Bestimmung 38.
Kieselsäureaufschliessung, siehe Silicate.
Kieselsäurebestimmung 116.
Kieselsäurebestimmung bei Gegenwart derSäuren der ersten Gruppe 159.
Kieselzinkerz, Analyse desselben 207.
Knochenkohle 189.
Knochenmehl 187.
Kobaltbestimmung 57.
Kobaltbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2, 3. und 4. Gruppe 146.
Kobaltbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Kobaltbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Kobalt, Trennung von den Metallen der 4. Gruppe 126.
Kobalt, Trennung von Nickel 57 und 126.
Kochsalzuntersuchung 178.
Kohlensäure Alkalien, Bestimmung der 26.
Kohlensaurer Kalk, Darstellung von reinem 21.
Kohlensaures Kali, Darstellung von Normal- 24.
Kohlensäurebestimmung 39.
Kohlensäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 1. Gruppe 159.
Kohlensäure, Trennung von den Basen 165.
Koprolithe, Analyse der 190.
Korund, Aufschliessung von 119.

Kupfer, Bestimmung als freies Iod 72.
Kupferbestimmung als Oxydul, Iodür und Rhodanür 54.
Kupferbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—5. Gruppe 151.
Kupferbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 153.
Kupfererze, Analyse der 209.
Kupferglanz 210.
Kupferkies 210.
Kupferlasur 210.
Kupfer, Trennung von den Metallen der 5. Gruppe 131.

Lakmustinctur, Bereitung der 25.
Legirungen, Analyse von 215.
Lepidolith, Aufschliessung desselben 107.
Letternmetall, Analyse desselben 218.

Maassanalyse, Anwendung auf organische Substanzen 220.
Maassflaschen 14.
Maasspipetten 13.
Magnesia, alkalimetrische Bestimmung der ätzenden und kohlensauren 27.
Magnesia, alkalimetrische Bestimmung in löslichen Salzen 29.
Magnesiabestimmung als Phosphordoppelsalz 100.
Magnesiabestimmung bei Gegenwart der Basen der 1. nnd 2. Gruppe 141.
Magnesiabestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2. und 3. Gruppe 143.
Magnesiabestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3. und 4. Gruppe 146.
Magnesiabestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Magnesiabestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Magnesia, Trennung von den Metallen der 1. Gruppe 117.
Magneteisenstein, siehe Eisenerze.
Malachit 210.
Manganbestimmung als MnO^2 55.
Manganbestimmung als Phosphat 100.
Manganbestimmung bei Gegenwart der Metalle der 1., 2., 3. und 4. Gruppe 146.
Manganbestimmung bei Gegenwart der Metalle der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Manganbestimmung bei Gegenwart der Metalle der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Mangan, Trennung von den Metallen der 4. Gruppe 126.
Messinganalyse 215.
Metalle, Gruppeneintheilung und Trennung der 113.
Methoden der Alkalimetrie und Acidimetrie im Allgemeinen 25.
Methoden der Fällungsanalysen 88.
Methoden, iodometrische 69.
Methoden, maassanalytische, im Allgemeinen 9.
Methoden, oxydimetrische 47.
Mischcylinder 14.
Monosilicate, Aufschliessung der 107.

Natron, alkalimetrische Bestimmung des ätzenden und kohlensauren 26.
Natron, Bestimmung als Fluosilicat 34.
Natron, Bestimmung als schwefelsaures 33.
Natronbestimmung bei Gegenwart der ersten beiden Gruppen 141.
Natronbestimmung bei Gegenwart der ersten beiden und andrer Gruppen 143.
Natron, Trennung von den Metallen der 1. Gruppe 117.
Natron, unterschwefligsaures, Darstellung der Probelösung 67.
Neusilberanalyse 217.
Nickelbestimmung 57.
Nickelbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—4. Gruppe 146.
Nickelbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—5. Gruppe 151.
Nickelbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 154.
Nickel, Trennung von den Metallen der 4. Gruppe 126.
Nickel, Trennung von Kobalt 57 und 126.

Normalflüssigkeiten, Darstellung im Allgemeinen 16.

Oxalsäure, acidimetrische Bestimmung 38.
Oxalsäurebestimmung mit Chamäleon 52.
Oxalsäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 1. Gruppe 159.
Oxalsäuretrennung von den Basen 165.
Oxydimetrie 47.

Phosphorite, Untersuchung der 190.
Phosphorochalcit 210.
Phosphorsalzprobelösung, Darstellung von 93.
Phosphorsäurebestimmung 93.
Phosphorsäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 1. Gruppe 159.
Phosphorsäure, Trennung von Chromoxyd und Uranoxyd 97.
Phosphorsäure, Trennung von Eisenoxyd und Thonerde 94.
Phosphorsäure, Trennung von den Schwermetallen 95.
Phosphorsäure, Trennung von HS, SO^2, C^2O^3, HI, AsO^3 und AsO^5 98.
Pipetten 13.
Platinbestimmung und Trennung von den Metallen der 6. Gruppe 135.
Platinbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 153.
Platinlegirungen 219.
Pottascheuntersuchung 176.
Probeflüssigkeiten, Darstellung im Allgemeinen 16.
Probeflüssigkeiten für die Sättigungsanalysen 20.

Quecksilberbestimmung 78.
Quecksilberbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—5. Gruppe 151.
Quecksilberbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 153.
Quecksilber, Trennung von den Metallen der 5. Gruppe 131.
Quetschhahn 11.

Raseneisenstein, siehe Eisenerze.
Reductionsanalysen 47.
Rotheisenstein, siehe Eisenerze.
Rothgussanalyse 216.
Rothkupfererz 210.

Sättigungsanalysen, Methoden der im Allgemeinen 25.
Säuren, allgemeine Bestimmung der gebundenen 43.
Säuren, Bestimmung der 1. Gruppe 159.
Säuren, Bestimmung der 2. Gruppe 166.
Säuren, Bestimmung der 3. Gruppe 169.
Säuren, Gruppeneintheilung der 158.
Salpeteranalyse 180.
Salpetersäurebestimmung, acidimetrisch 38.
Salpetersäurebestimmung als NH^3 31.
Salpetersäurebestimmung durch Eisenchlorür 77.
Salpetersäurebestimmung in Gegenwart der Säuren der 3. Gruppe 169.
Salpetersäure, Gehalt der wässrigen an NO^5 237.
Salzsäure, Darstellung von Normal- 23.
Salzsäure, Gehalt der wässrigen an HCl 238.
Schiesspulveruntersuchung 180.
Schwefelalkalien, oxydimetrische Bestimmung der 65.
Schwefelbestimmung 167.
Schwefelkiesanalyse 204.
Schwefellebernuntersuchung 182.
Schwefelmetalle, Aufschliessung auf trocknem Wege 111 und 112.
Schwefelmetalle, Aufschliessung der negativen auf nassem Wege 214.
Schwefelsäurebestimmung 41.
Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart der Säuren der 1. Gruppe 159.
Schwefelsäure, Trennung von den Basen 164.

Schwefelsäure, Gehalt der wässrigen an SO^3 236.
Schwefelwasserstoffbestimmung 69.
Schwefelwasserstoffbestimmung bei Gegenwart der Säuren der 2. Gruppe 166.
Schwelligesäurebestimmung 69.
Seifen, Analyse der 178.
Silberbestimmung mit NaCl 90.
Silberbestimmung mit Iod 82.
Silberbestimmung bei Gegenwart der Metalle der 1.—5. Gruppe 151.
Silberbestimmung bei Gegenwart der Metalle der 1.—6. Gruppe 153.
Silberprobelösung, Darstellung von 91.
Silber, Trennung von den Metallen der 5. Gruppe 131.
Silbergeräthe, Analyse derselben 217.
Silbermünzen, Analyse derselben 217.
Silicate, Aufschliessung derselben 107.
Silicate, Veränderung derselben durch Glühen 107.
Sodauntersuchung 176.
Spatheisenstein, siehe Eisenerze.
Spinelle, Aufschliessung der 110.
Spurenbestimmung von Metallen 87.
Stärkelösung, Darstellung von 67.
Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen 32.
Stickstoffbestimmung im Guano 229.
Strontian, Bestimmung des ätzenden und kohlensauren 27.
Strontianbestimmung in Lösungen 29.
Strontianbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1. und 2. Gruppe 141.
Strontianbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2. und 3. Gruppe 143.
Strontianbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3. und 4. Gruppe 146.
Strontianbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Strontianbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Strontian, Trennung von den Metallen der 2. Gruppe 121.
Superphosphat, Untersuchung von 190.

Tabelle für oxydimetrische und iodometrische Bestimmungen 240.
Thonerdebestimmung 98.
Thonerdebestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2. und 3. Gruppe 143.
Thonerdebestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3. und 4. Gruppe 146.
Thonerdebestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4. und 5. Gruppe 151.
Thonerdebestimmung bei Gegenwart der Basen der 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Gruppe 154.
Thonerde, Trennung von Chromoxyd 125.
Thonerde, Trennung von Phosphorsäure 95.
Titansäurebestimmung und Trennung von Kieselsäure 116.
Titer 16.
Tombak, Analyse 215.
Tüpfelanalyse 10.
Turmalin, Aufschliessung desselben 108.
Traubenzuckerbestimmung 226.
Trennungsmethoden, Einleitung zu den 102.

Ueberführung unlöslicher Körper in lösliche Form 105.
Uranbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—4. Gruppe 146.
Uranbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—5. Gruppe 151.
Uranbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 154.
Uranprobelösung, Darstellung von 93.
Uran, Trennung von den Metallen der 4. Gruppe 126.

Verfahren, iodometrische, im Allgemeinen 69.
Vollpipetten 14.
Vorarbeiten zur Titrirung 25.

Weinsäure, acidimetrische Bestimmung derselben 38 und 221.

Weinsteinbestimmung 221.
Wernerit, Aufschliessung desselben 108.
Wismuthbestimmung 61.
Wismuthbestimmung in Gegenwart der Basen der 1.—5. Gruppe 151.
Wismuthbestimmung in Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 153.
Wismuth, Trennung von den Metallen der 5. Gruppe 131.

Zeolithe, Veränderung derselben im Glühen 107.
Zinkbestimmung 64.
Zinkbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—4. Gruppe 146.
Zinkbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—5. Gruppe 151.
Zinkbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 154.
Zink, Trennung von den Metallen der 4. Gruppe 126.
Zinkblende 207.
Zinnbestimmung als SnCl iodometrisch 70, oxydimetrisch 63.
Zinnbestimmung als Sulfid 65.
Zinnbestimmung bei Gegenwart der Basen der 1.—6. Gruppe 153.
Zinn, Trennung von den Metallen der 6. Gruppe 135.
Zinnerze, Analyse der 212.
Zinnoberuntersuchung 213.
Zuckerbestimmung 226.

Kiefer's Reagt
for metals

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 068046827